ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
Serial Records
2550 The Mall
Honolulu, Hawaii 96822

84. BAND, 6. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 60 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. DEZEMBER 1953)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1953

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
14. u. 28. I., 11. u. 25. II., 11. u. 25. III., 29. IV., 13. V., 10. u. 24. VI. 1954

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII., 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Abbildungen und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

6. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

7. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

84. Band / 6. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie.

Seite

Breitenbach, J. W. und **K. Allinger.** Kinetik der Polypeptidbildung aus d,l-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid 1103

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

UV-Absorptionsspektren von Benzolsulfonamiden. I.

N^1-substituierte Benzolsulfonamide.

Von

A. Maschka, M. Stein und W. Trauer[1].

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Die UV-Absorptionsspektren von zehn N^1-substituierten, chemotherapeutisch verwendeten Sulfonamiden und von acht ihrer „Molekülbestandteile" werden eingehend untersucht. Durch Vergleich der Änderungen, welche diese Spektren mit dem pH-Wert der Lösung erfahren, können die Spektren der Sulfonamide charakterisiert werden.

Einleitung.

Kürzlich wurde gezeigt[2], daß es Fälle gibt, wo nach Einwirkung von Bakterien die UV-Absorption von Sulfonamiden verändert ist. Aus den Änderungen der Absorptionskurve kann man auf die Art der Spaltung des Sulfonamidmoleküls schließen, wenn bekannt ist, welchen Teilen dieses Moleküls die einzelnen Banden der Absorptionskurve zuzuordnen sind. Als Grundlage für weitere Versuche zur spektrographischen Feststellung der biologischen Spaltung von Sulfonamiden haben wir die UV-Absorption für eine Reihe von Sulfonamiden in wäßriger Lösung untersucht und die Zuordnung der Banden zu bestimmten Teilen der Moleküle vorgenommen.

Untersuchungsmethodik.

Zur Charakterisierung der Spektren wandten wir das von *Vandenbelt* und *Doub*[3] beschriebene Verfahren an. Hiernach bereitet man von

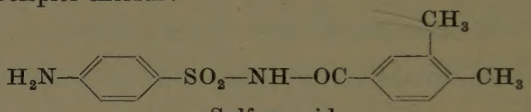
[1] *W. Trauer*, Dissertation Universität Wien (1952).

[2] *A. Maschka, W. Jaschek* und *H. Höllriegl*, Österr. Chem.-Ztg. **51**, 202 (1950).

[3] *J. M. Vandenbelt* und *L. Doub*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1633 (1944).

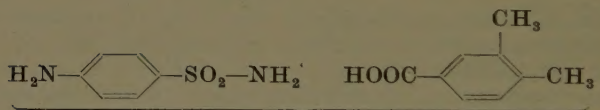
jedem zu untersuchenden Sulfonamid mehrere wäßrige Lösungen von verschiedenem pH-Wert (und zwar in vorliegender Arbeit im allgemeinen die drei Werte pH $\sim$ 11, 7 und 2) sowie in 2 n HCl, deren Absorptionskurven sodann ermittelt werden. In der gleichen Weise wird mit Lösungen ihrer „Molekülbestandteile" verfahren, von denen charakteristische Beiträge zur Absorption des gesamten Moleküls zu erwarten sind. Die Auswahl dieser „Molekülbestandteile" nahmen wir nach folgenden Gesichtspunkten vor:

a) Wenn Verknüpfung des Substituenten mit der Amino- oder Amidogruppe des Sulfanilylrestes über eine funktionelle Gruppe des Substituenten vorliegt, wird das Spektrum dieses Substituenten ermittelt, so wie man sich ihn durch Hydrolyse vom Sulfonamidmolekül abgespalten vorstellen kann. Ein Beispiel hierfür:



Sulfonamid

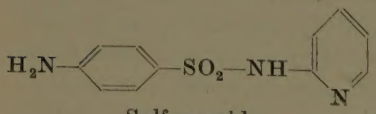
N^1-(3,4-Dimethylbenzoyl)-sulfanilamid



Molekülbestandteile

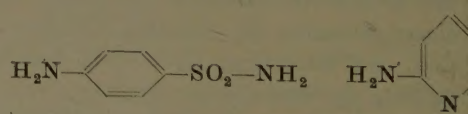
Sulfanilamid 3,4-Dimethyl-benzoesäure

b) Wenn der aromatische oder heterocyclische Ring des Substituenten direkt mit der Amidogruppe verbunden ist, wird zum Vergleich das Spektrum des entsprechenden aromatischen oder heterocyclischen Amins ermittelt. Zum Beispiel:



Sulfonamid

2-Sulfanilamido-pyridin



Molekülbestandteile

Sulfanilamid 2-Amino-pyridin

Die Heranziehung der Amine ist in diesem Falle deshalb notwendig, weil die Einführung einer Aminogruppe in der Elektronenfiguration der Ringe und damit auch in den Spektren der aromatischen oder heterocyclischen Verbindungen große Veränderungen bewirkt und vor allem, weil durch die Aminogruppe die Abhängigkeit der Spektren vom pH-Wert stark beeinflußt wird.

An den Veränderungen, welche die Spektren einerseits der Sulfonamide und anderseits ihrer „Molekülbestandteile" durch die Variation des pH-Wertes der Lösung erfahren, lassen sich im allgemeinen die einander entsprechenden Banden feststellen, wodurch die Sulfonamidspektren charakterisiert werden können.

Experimentelles.

Die Reinsubstanzen der handelsüblichen Sulfonamide wurden mehrmals aus Wasser oder wäßr. Methanol umkristallisiert, wobei beim erstenmal Tierkohle zugesetzt wurde. In den meisten Fällen stimmte der Schmelzpunkt dieser Präparate mit den Angaben der Literatur, soweit solche vorliegen, überein. Es ist bekannt, daß die Schmelzpunkte bzw. -intervalle wegen teilweiser Zersetzung der Präparate oder wegen Vorliegens verschiedener Modifikationen[4] nicht immer als unbedingt verläßliches Kriterium für die Reinheit der Sulfonamidpräparate angesehen werden können. Aus diesem Grunde wurde die Reinheit der Präparate in mehreren Fällen dadurch überprüft, daß ein kleiner Teil der Substanz noch einmal umkristallisiert, in Lösung gebracht und spektrographiert wurde. Dieses Spektrum wurde dann mit dem einer Probe aus der 2mal umkristallisierten Hauptmenge der Substanz verglichen. Ein deutlicher Unterschied zwischen diesen beiden Spektren, der gezeigt hätte, daß die Hauptmenge noch Verunreinigungen enthält, war jedoch in keinem Falle zu bemerken.

Die übrigen Substanzen wurden nach den in der Literatur zur Reinigung empfohlenen Verfahren so oft behandelt, bis sie den in der Literatur angegebenen Schmp. bzw. Sdp. aufwiesen, oder sich ihr Schmp. oder Sdp. nicht mehr änderte. Auch von diesen Präparaten wurden einige nach dem oben angeführten spektrographischen Verfahren auf ihre Reinheit geprüft.

Die Lösungen wurden stets unmittelbar vor der spektrographischen Untersuchung hergestellt, um nach Möglichkeit eine Verfälschung der Ergebnisse durch hydrolytische Spaltung der Substanzen durch längeres Stehen in wäßrigen Lösungen auszuschließen.

Als Lösungsmittel dienten:

1. 2 n HCl; 2. ein KCl-HCl-Puffer vom pH $\sim$ 2; 3. ein KH_2PO_4-NaOH-Puffer vom pH $\sim$ 7; 4. ein Borat-NaOH-Puffer vom pH $\sim$ 11.

Die Herstellung geschah nach den allgemein bekannten Vorschriften[5].

Diese Puffergemische besitzen nur geringe UV-Absorption. Anzeichen, die auf chemische Reaktionen zwischen den Pufferlösungen und den darin gelösten Präparaten hätten schließen lassen, wurden bei keiner der untersuchten Substanzen beobachtet.

Der pH-Wert jeder Pufferlösung wurde mittels Wasserstoffelektrode bei Zimmertemp. kontrolliert. Messungen, die fallweise an den Sulfonamidlösungen nach dem Spektrographieren vorgenommen wurden, zeigten, daß die Abweichungen vom Soll-pH-Wert nicht größer waren als $\pm$ 0,1.

Die Auflösung der Substanz im Lösungsmittel wurde erforderlichenfalls durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbad unter ständigem Rühren bewirkt.

---

[4] *L.* und *A. Kofler*, Mh. Chem. 81, 321 (1950).

[5] Vgl. z. B.: *E. Mislowitzer*, Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Springer-Verlag 1928.

Zur Bestimmung der UV-Absorption gingen wir nach der von *Scheibe* und Mitarbeitern[6] beschriebenen Methode vor, wobei wir einen Universalspektrographen von Zeiß (Cornu-Prisma, Kamera 9 × 12 cm) und einen rotierenden Einfachsektor nach *Luszczak*[7] verwendeten. Als Lichtquelle diente ein kondensierter Funke zwischen Wolframelektroden.

Die Aufnahmen wurden mittels eines Zeißschen Spektrenprojektors ausgewertet.

Ergebnisse und Diskussion.

Es wurden folgende N^1-substituierte Sulfonamide untersucht:

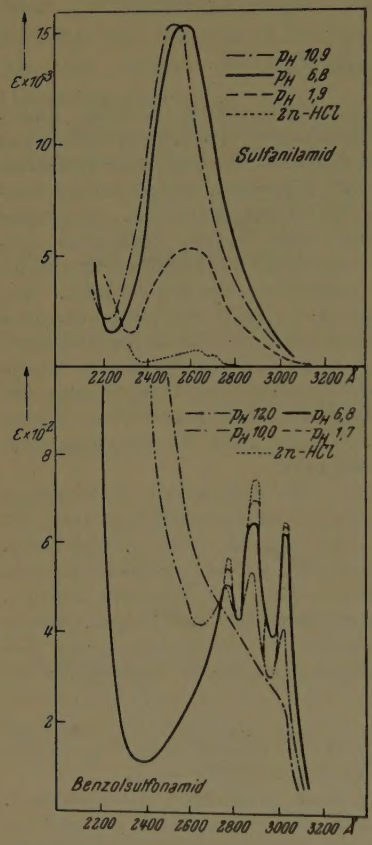


Abb. 1. UV-Abs.-Kurven von *Sulfanilamid* — die als die häufigste *Molekülbestandteilkurve* wichtig ist — und von Benzolsulfonamid.

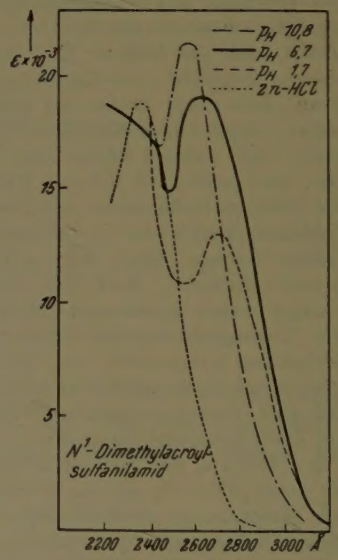


Abb. 2. UV-Abs.-Kurve von N^1-Dimethylacroylsulfanilamid. Die Bestandteile Dimethylacrylsäure und Dimethylacrylsäure-amid zeigen nur Endabsorption unterhalb 2600 A^1.

1. N^1-Dimethylacroyl-sulfanilamid (Irgamid), 2. Sulfanilyl-thioharnstoff (Badional, Fontamide), 3. N^1-(3,4-Dimethylbenzoyl-)sulfanilamid (Irgafen), 4. Sulfanilyl-sulfanilamid (Uliron C, Diseptal C, Disulon, Neosanamid II), 5. Sulfanilyl-sulfanilsäure-monomethylamid (Neo-Uliron,

[6] *G. Scheibe, F. May* und *H. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1331 (1924).

[7] *A. Luszczak*, Abh. ges. Geb. Hyg. **17**, 7 (1935).

Uliron B, Diseptal B, Anabion, Danium), 6. Sulfanilyl-sulfanilsäure-dimethylamid (Uliron, Diseptal A, Elektyl, Gonopront)[8, 9], 7. Sulfanilyl-thiocarbamidsalz des p-Aminomethyl-benzolsulfonamids (Marbadal), 8. 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin (Sulfamerazin, Percoccide)[3, 10] 9. 2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyri-

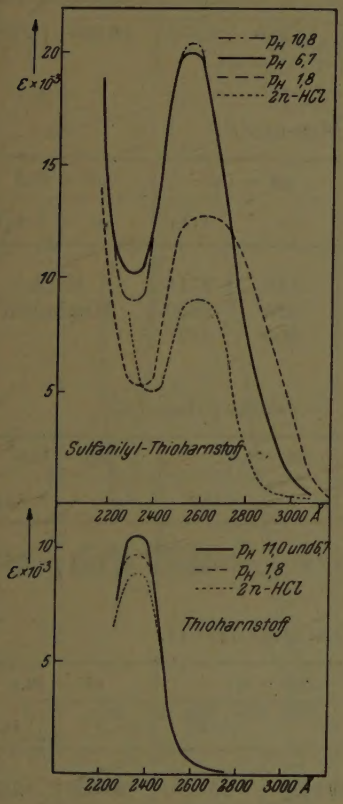


Abb. 3. UV-Abs.-Kurven von Sulfanilyl-Thioharnstoff und Thioharnstoff.

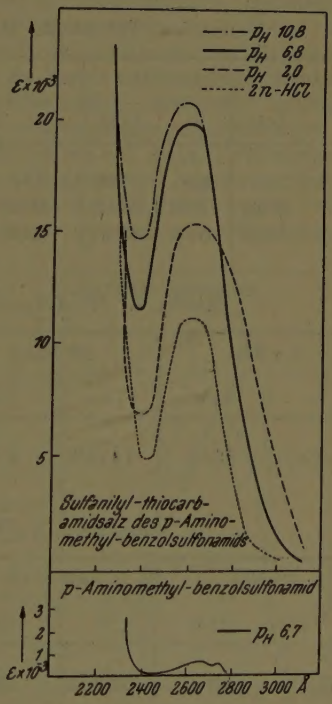


Abb. 4. UV-Abs.-Kurven des Sulfanilyl-thiocarbamidsalzes von p-Amino-methyl-benzolsulfonamid sowie des letztgenannten Sulfonamides selbst (unten).

midin (Diazil, Debenal, Sulfamethazin, Sulfamezatin)[3, 10], 10. 2-Sulfanilamido-5-methylthiodiazol-(1,3,4) (Lukosil, Tetracide, Sulfamethylizol).

Um die Spektren dieser chemotherapeutisch verwendeten Sulfonamide nach der schon beschriebenen Art charakterisieren zu können, mußten auch deren „Molekülbestandteile" untersucht werden. Aus deren Reihe

[8] *H. Böhme* und *J. Wagner*, Arch. Pharmaz. **280**, 255 (1942).
[9] *W. F. Elvidge*, Quart. J. Pharmac. **14**, 134 (1942).
[10] *J. L. Cinimera* und *P. W. Wilcox*, J. Amer. Pharmaceut. Assoc. **33**, 35 (1945).

Tabelle 1. Sulfanilamid.

2 n HCl		pH = 1,9		pH = 6,8		pH = 7,2		pH = 10,9	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
680 700	2710 2640	5230	2590	15380	2585	15350	2570	15380	2550

Tabelle 2. Benzolsulfonamid.

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,8		pH = 10,0		pH = 12,0	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
650 750 570	2720 2645 2585	640 700 545	2715 2645 2585	630 645 510	2715 2645 2575	410 535 500	2715 2640 2575	Kein Maximum	

Tabelle 3. N^1-Dimethylacroyl-sulfanilamid.

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,7		pH = 10,8	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
18790	2355	13180	2710	19140	2635	21480	2570

Tabelle 4. Sulfanilyl-thioharnstoff.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,7		pH = 10,8	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
9120	2610	12800	2640	19950	2570	20460	2570

Tabelle 5. Sulfanilyl-thiocarbamidsalz des p-Aminomethyl-benzolsulfonamids.

2 n HCl		pH = 2,0		pH = 6,8		pH = 10,8	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
11190	2610	15380	2620	19770	2590	20650	2560

bringen wir die bisher noch nicht beschriebenen Spektren folgender Substanzen:

1. Dimethylacrylsäure, 2. Dimethylacrylsäure-amid, 3. 3,4-Dimethyl-benzoesäure, 4. 2-Amino-4-methylpyrimidin, 5. 2-Amino-4,6-dimethyl-

pyrimidin[11], 6. 2-Amino-5-methylthiodiazol-(1,3,4), 7. Sulfanilsäure-monomethylamid, 8. Sulfanilsäure-dimethylamid.

Die Spektren der übrigen „Molekülbestandteile" wurden zwar ebenfalls ermittelt, sind aber bereits in der Literatur beschrieben.

In den Tabellen 1 bis 18 sind die Wellenlängen der Maxima und die molaren (dekadischen) Extinktionskoeffizienten ε wiedergegeben; nicht tabelliert sind Daten von Substanzen, die in diesem Spektralbereich nur eine Endabsorption besitzen. Bezüglich der vollständigen zahlenmäßigen Ergebnisse sei auf Anm. 1 verwiesen. In den Diagrammen wurde ε (molarer Extinktionskoeffizient) gegen λ (Wellenlänge in Angströmeinheiten) auf-

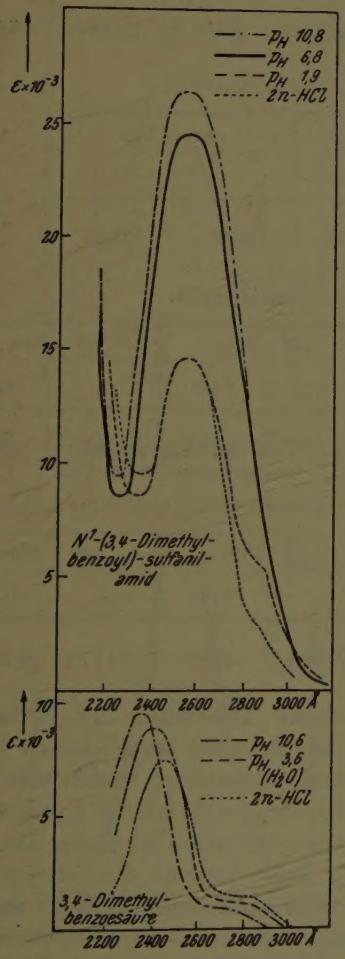


Abb. 5. UV-Abs.-Kurven von N^1-(3,4-Dimethyl-benzoyl)-sulfanilamid und von 3,4-Dimethyl-benzoesäure.

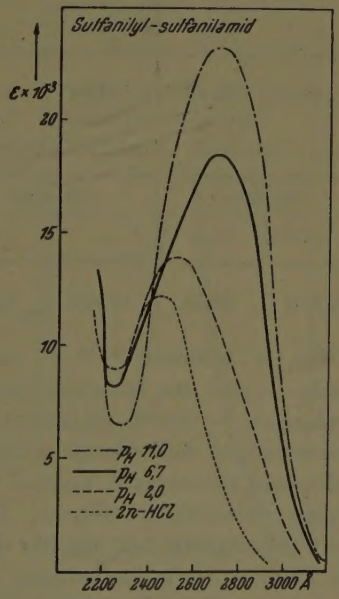


Abb. 6. UV-Abs.-Kurven von Sulfanilyl-sulfanilamid.

getragen, nicht wie sonst oft log ε; mit ε ist der Vergleich der Intensitäten entsprechender Banden in verschiedenen Absorptionskurven leichter und die gegebenenfalls vorliegende Additivität von Spektren kommt deutlicher zum Ausdruck. Aus demselben Grunde sind die zu vergleichenden Diagramme jeweils untereinander gezeichnet.

[11] *J. C. Gage*, J. Chem. Soc. London **1949**, 469.

Tabelle 6. N^1-(3,4-Dimethylbenzoyl)-sulfanilamid.

2 n HCl		pH = 1,9		pH = 6,8		pH = 10,8	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
14730	2560	14690	2555	24550	2550	26360	2540

Tabelle 7. 3,4-Dimethyl-benzoesäure.

2 n HCl		pH = 3,6		pH = 10,6	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
7470	2460	8810	2420	9590	2345

Tabelle 8. Sulfanilyl-sulfanilamid.

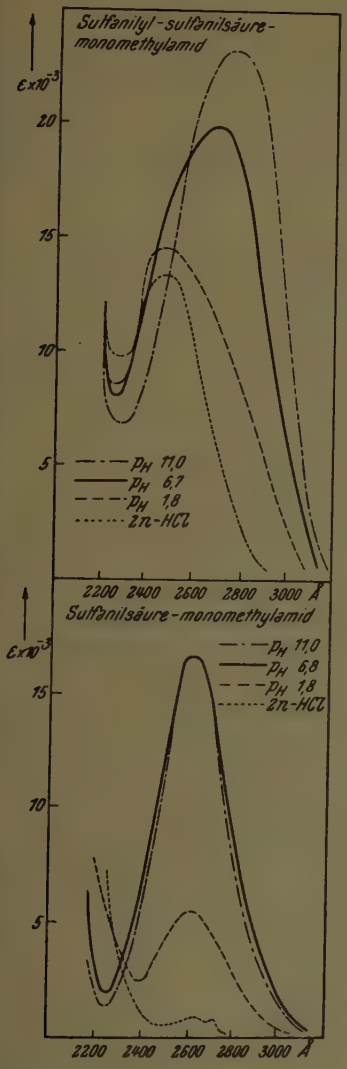
2 n HCl		pH = 2,0		pH = 6,7		pH = 11,0	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
12110	2445	13800	2475	18410	2695	23120	2705

Tabelle 9. Sulfanilyl-sulfanilsäure-monomethylamid.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,7		pH = 11,0	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
13370	2465	14550	2470	19830	2695	23170	2760

Es ist bekannt[3, 8, 12, 13], daß die starke Absorption des Sulfanilamids — also des Stammkörpers aller im folgenden besprochenen Verbindungen — durch die kernständige Aminogruppe im Verein mit der paraständigen Sulfonamidogruppe bewirkt wird, und daß die Extinktion bedeutend zurückgeht, wenn in stark sauren Lösungen an dieser Aminogruppe Salzbildung eintritt. In diesem Falle stimmt die Absorption des Sulfanilamids fast mit der des Benzolsulfonamids überein, das wegen des Fehlens der kernständigen Aminogruppe ein wesentlich schwächerer Chromophor ist. In Abb. 1 (Tabellen 1 und 2) sind die Absorptionskurven von *Sulfanilamid* (vgl. z. B.[3, 8–10, 12, 14–17]) und *Benzolsulfonamid*

[12] *W. D. Kumler* und *L. A. Strait*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2349 (1943).
[13] *H. Böhme* und *J. Wagner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 606 (1942).
[14] *H. Böhme* und *J. Wagner*, Fette u. Seifen **49**, 785 (1942).
[15] *P. H. Bell*, *J. F. Bone* und *R. O. Roblin*, jr., J. Amer. Chem. Soc. **66**, 847 (1944).
[16] *E. J. Robinson* und *L. F. Pekrul*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1186 (1945).
[17] *E. Havinga* und *H. Veldstra*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **66**, 257 (1947).



bb. 7. UV-Abs.-Kurven von Sulfanilyl-sulfanil-äure-monomethylamid und Sulfanilsäure-mono-methylamid.

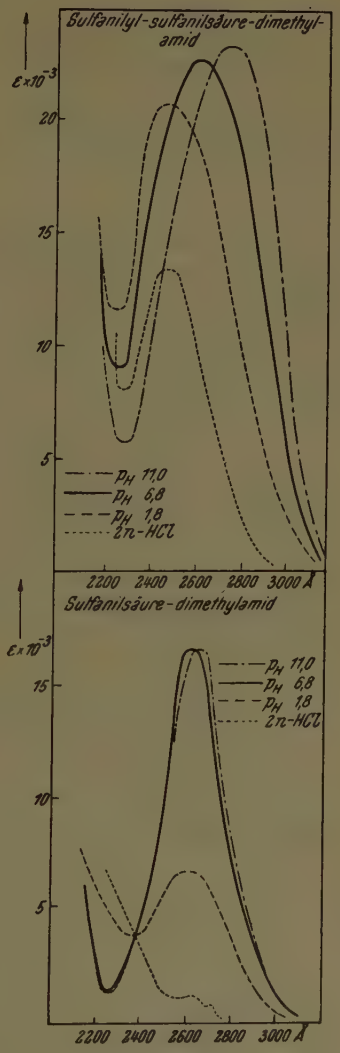


Abb. 8. UV-Abs.-Kurven der zu Abb. 7 analogen Dimethylamide.

vgl. z. B.[8, 12, 13]) auf Grund unserer Messungen dargestellt, die wir egen der beträchtlichen, in der Literatur bestehenden Diskrepanzen ringen.

Am Spektrum des *N*[1]-*Dimethylacroyl-sulfanilamids* in Abb. 2 (Tabelle 3) llt vor allem eine beträchtliche Erhöhung und eine geringe Rotver-

Tabelle 10. Sulfanilsäure-monomethylamid.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
740 860	2715 2640	5520	2610	16600	2610	16560	2610

Tabelle 11. Sulfanilyl-sulfanilsäure-dimethylamid.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
13430	2490	20750	2490	22590	2645	23280	2765

Tabelle 12. Sulfanilsäure-dimethylamid.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
980 1250	2715 2640	6750	2615	16630	2615	16670	2640

Tabelle 13. 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin.

2 n HCl		pH = 2,1		pH = 6,8		pH = 10,9	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
14030	2380	3400 14290	3150 2390	16630 15600	2580 2400	17580 18200	2575 2410

Tabelle 14. 2-Amino-4-methylpyrimidin.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
4790	2990	4200	2980	3980	2900	3970	2880

Tabelle 15. 2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyrimidin.

2 n HCl		pH = 1,9		pH = 6,8		pH = 10,6	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
3400 14060	3050 2380	6470 14130	3040 2410	16980 15810	2600 2410	18490 18840	2580 2400

schiebung des Sulfanilamidmaximums infolge der beachtlichen Eigenabsorption des Substituenten auf. Bemerkenswert ist die Bande hoher Extinktion bei 2355 Å in 2 n HCl. Es dürfte sich dabei um die Überlagerung eines stark rotverschobenen, kürzerwelligen Absorptionsmaximums des Sulfanilamids mit der Absorption des Dimethylacrylsäurerestes handeln.

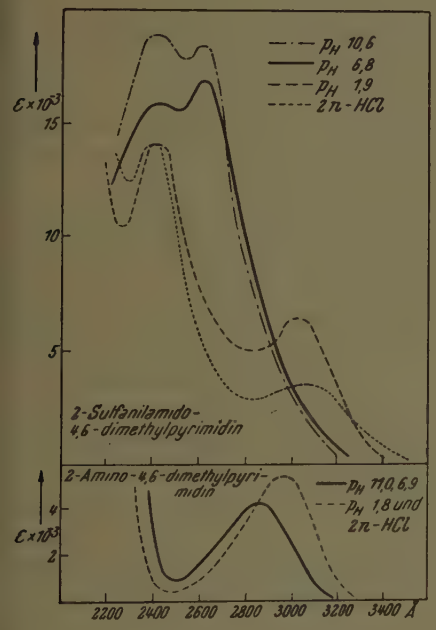


Abb. 9. UV-Abs.-Kurven von 2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyrimidin und von 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin.

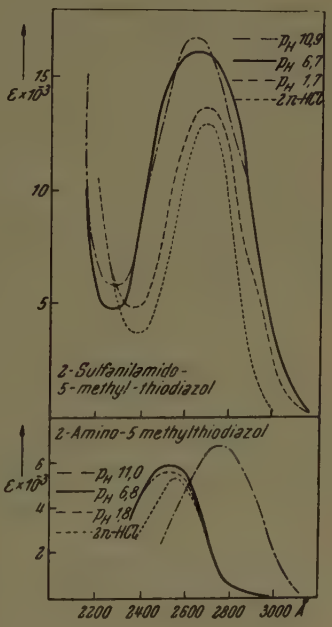


Abb. 10. UV-Abs.-Kurven von 2-Sulfanilamido-5-methyl-thiodiazol-(1,3,4) und von 2-Amino-5-methylthiodiazol-(1,3,4).

In Abb. 3 (Tabelle 4) ist das Spektrum von *Sulfanilyl-thioharnstoff* dargestellt. Es zeigt ebenso wie das des Thioharnstoffes eine einzige Bande hoher Extinktion, bei allerdings wesentlich größerer Wellenlänge. Trotzdem kann diese Bande mit Sicherheit dem Thioharnstoffrest zugeordnet werden, da die Eigenabsorption des Sulfanilylrestes in 2 n HCl infolge Salzbildung an der kernständigen Aminogruppe verschwindend klein ist (Abb. 1, unterste Kurve). Die Absorption des *Sulfanilyl-thioharbamidsalzes des p-Aminomethyl-benzolsulfonamids* (Abb. 4, Tabelle 5) stimmt mit der des Sulfanilyl-thioharnstoffes (Abb. 3) praktisch überein. Das p-Aminomethyl-benzolsulfonamid selbst absorbiert in diesem Bereich nur ganz unbedeutend (Abb. 4, unten).

Die Absorption von *N^1-(3,4-Dimethylbenzoyl)-sulfanilamid* ist be sonders stark, wie man Abb. 5 (Tabellen 6 und 7) entnimmt. Es fällt auf, daß diese Bande ebenso wie die der 3,4-Dimethylbenzoesäure (Abb. 5 unten) mit zunehmendem pH-Wert höher wird und sich nach kürzeren Wellen verschiebt. Das Verhalten in 2 n HCl weist darauf hin, daß diese Bande durch den Dimethylbenzoylrest hervorgerufen ist.

Tabelle 16. 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,9		pH = 11,0	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
5410	2970	5400	2970	4240	2860	4240	2860

Tabelle 17. 2-Amino-5-methylthiodiazol-(1,3,4).

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
5330	2550	5620	2530	5890	2525	6810	2745

Tabelle 18. 2-Sulfanilamido-5-methylthiodiazol-(1,3,4).

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
12880	2680	13610	2680	16030	2640	16670	2630

Das *Sulfanilyl-sulfanilamid* stellt eine Verknüpfung zweier Sulfanil amidmoleküle dar. Wenn man das Verhalten des Spektrums diese Substanz gegen Änderungen des pH-Wertes (Abb. 6, Tabelle 8) mi dem des Sulfanilamidspektrums (Abb. 1, oben) vergleicht, wäre in 2 n HCl nur äußerst schwache Absorption zu erwarten. Trotzdem zeig sich darin eine Bande starker Extinktion, die offenbar wieder im wesent lichen einer weit zu längeren Wellen verschobenen, kürzerwelligen Band des Benzolringes, der die freie Amidogruppe trägt, entspricht. Die stark Rotverschiebung dieser Bande dürfte durch die Anwesenheit des zweite Sulfanilylrestes erklärlich sein.

Die in Abb. 7 und 8 (Tabellen 9 bis 12) wiedergegebenen Spektre von *Sulfanilyl-sulfanilsäure-monomethylamid* und *-dimethylamid* zeige große Ähnlichkeit mit dem des nicht methylierten Präparats (Abb. 6) wobei wieder eine geringe Verschiebung zu längeren Wellen zu erkenne ist. Für das in starker Salzsäure bestehende Maximum dürfte dasselb gelten wie beim Sulfanilyl-sulfanilamid.

Das *2-Sulfanilamido-pyrimidin* ist ebenso wie sein *4-Methyl-* und sein *4,6-Dimethylderivat* schon untersucht (vgl.[1–3, 10, 16, 17]); von den beiden letztgenannten Substanzen fehlen jedoch nähere Angaben über die Absorptionskurven, deren Daten unsere Tabellen 13 bis 16 enthalten. Da die Absorptionskurven der drei Substanzen einander *sehr* ähnlich sind, begnügen wir uns mit der Wiedergabe der Kurve des 4,6-Dimethylderivats (Abb. 9). Von den beiden in alkalischen und neutralen Lösungen auftretenden Maxima kann man das längerwellige dem Sulfanilamid, das kürzerwellige offenbar einem rotverschobenen kurzwelligen Maximum des Pyrimidinringes zuordnen. Die an sich nicht bedeutende Absorption der längerwelligen Bande des Pyrimidins wird in stark saurer Lösung größer und verschiebt sich zu längeren Wellen; sie ist daher in der Absorptionskurve des Sulfanilamido-pyrimidins in saurer Lösung noch als sehr flaches, bei zunehmender Substitution im Pyrimidinring als stärker ausgeprägtes Maximum zu erkennen. Neben dieser Absorption tritt das kleine Maximum des Sulfanilamids in saurer Lösung nicht mehr in Erscheinung. Umgekehrt verdeckt mit steigender Alkalität der Lösung die stark zunehmende Absorption des Sulfanilamids die langwellige Bande des Pyrimidinringes.

Aus Abb. 10 sind schließlich die Absorptionskurven von *2-Amino-5-methylthiodiazol-(1,3,4)* (Tabelle 17) und seines *2-Sulfanilamido-derivats* (Tabelle 18) zu ersehen. Die Bande der letztgenannten Verbindung in 2 n HCl wird wohl als eine etwas rotverschobene und durch den Einfluß des Sulfanilylrestes verstärkte Absorption des heterocyclischen Ringes aufzufassen sein.

Schließlich sei noch erwähnt, daß wir die UV-Absorption des *Supronals*, einer Mischung gleicher Gewichtsteile von 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin (Sulfamerazin) und vom Sulfanilyl-thiocarbamidsalz des p-Aminomethyl-benzolsulfonamids (Marbadal) als eine Überlagerung der Absorptionen der beiden Komponenten gefunden haben.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, für die Überlassung von Präparaten folgenden Firmen herzlichst zu danken: Dr. Wander A. G., Wien (Sulfaguanidin[1], Sulfamethazin), Cilag-Austria, Wien (Diazil), Nyegaard & Co., Oslo (Sulfadiazin[1], Sulfamerazin), H. Lundbeck, Kopenhagen (Lukosil), Geigy, Basel (Irgamid, Irgafen). Unser besonderer Dank gebührt jedoch den Bayer-Werken, Leverkusen, die uns eine große Zahl von Präparaten, und zwar sowohl von chemotherapeutisch verwendeten Sulfonamiden, wie auch von Zwischenprodukten („Molekülbestandteilen") über freundliche Vermittlung von Herrn Dr. *G. Witoszynskyj*, Wien, zur Verfügung stellten.

Eine vorteilhafte Abänderung der Synthese des d,l-Serins aus Acrylsäure-aethylester nach V. du Vigneaud, zugleich ein Beispiel für Reaktionslenkung.*

(Über Azidoverbindungen, 4. Mitteilung[1].)

Von

H. Bretschneider, N. Karpitschka und **G. Piekarski.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 16. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.

Für die von *du Vigneaud* beschriebene Darstellung von α-Brom-β-äthoxypropionsäureäthylester aus α,β-Dibrompropionsäureester und Na-Äthylat wurde die Anwesenheit von katalytischen Mengen Hg(II)-salzen im Reaktionssystem neben Verwendung höchstprozentigen Alkohols als nötig erkannt. Andernfalls wird die Bildung des α-Bromacrylsäureesters in praktisch präparativem Ausmaß zur Hauptreaktion. Nach Ersatz der Brom- gegen die Azido- und schließlich Aminogruppe ergab die saure Verseifung des Esters Serin in einer Ausbeute von 61%, bezogen auf Acrylsäureester.

Auf der Suche nach einer billigen und bequemen Synthese von d,l-Serin, wozu der letzte Beitrag von *King*[2] geleistet wurde, dessen Arbeit auch eine gute Literaturzusammenstellung bringt, stießen wir auf die uns am geeignetsten erscheinende Synthese von *du Vigneaud* und *Wood*[3]. Diese Autoren gelangten von dem billig käuflichen Acrylsäureäthylester (Formelreihe I über IIIa bis VI) in einer Ausbeute von 47% d. Th. zu Serin. Leider mußten wir zunächst feststellen, daß eine sichere Darstellung des α-Brom-β-äthoxypropionsäure-äthylesters (IIIa) aus dem entsprechenden α,β-Dibrompropionsäureester (I) nicht möglich

* Auszugsweise vorgetragen beim Chemikertreffen in Innsbruck am 31. III. 1953.

[1] a) 1. Mitt. Mh. Chem. **84**, 1021 (1953); b) 2. Mitt. ibid. **84**, 1033 (1953); c) 3. Mitt. ibid. **84**, 1043 (1953).

[2] *J. A. King*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2738 (1947).

[3] *V. du Vigneaud* und *J. L. Wood*, J. Biol. Chem. **134**, 413 (1940).

war; die von den genannten Autoren angegebenen Ausbeuten konnten trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht reproduziert werden und schwankten von 0 bis 40%, auch als mit höchstprozentigem Alkohol nach *Lund*[4] gearbeitet wurde. Als Hauptprodukt der Reaktion resultierte stets α-Bromacrylsäure-äthylester (VII), das heißt, das Natriumalkoholat hatte nicht substituierend, sondern bromwasserstoffeliminierend gewirkt. Die Verhältnisse sind derart, daß damit eine rationelle Herstellung des α-Bromacrylsäureäthylesters (VII), der bisher mit Hilfe von Chinolin[5] gewonnen wurde, möglich sein dürfte (Versuch 7). Erst ein Versuch unter Zugabe von katalytischen Mengen Mercuriacetat (*N. K.*) steigerte die Ausbeute auf 84% d. Th. (Versuch 2), so daß die Annahme naheliegt, die von *du Vigneaud* erzielten Ausbeuten seien durch Quecksilberspuren, wie sie leicht bei der zweimaligen Verwendung von Rührapparaten mit Quecksilberverschluß vorkommen können, verursacht worden. In Gegenwart von katalytischen Quecksilbermengen gelingt die Darstellung des α-Brom-β-äthoxy-propionsäure-äthylesters (II) jedenfalls sicher und es lassen sich auch mit nur CaO-getrocknetem Alkohol Ausbeuten von 80% sicher erreichen. In 96%igem Alkohol und Hg(II)-salz] sinken die Ausbeuten an (II) aber sehr stark ab und beträchtliche Mengen (VII) werden gebildet.

Es läßt sich somit im System Dibrompropionsäureester—Natriumäthylat (in Alkohol) eine deutliche Reaktionslenkung erzielen, wobei Hg(II)-salze, aber auch der Wassergehalt des Mediums entscheidende Faktoren sind.

In einer Tabelle des Versuchsteiles sind die aus Dibrompropionsäureester (I) und Natriumäthylat erzielten Ausbeuten an α-Bromacrylester (VII) bzw. α-Brom-β-äthoxypropionsäureester (II) in Abhängigkeit von der Anwesenheit von Mercuriacetat und Feuchtigkeit zusammengestellt.

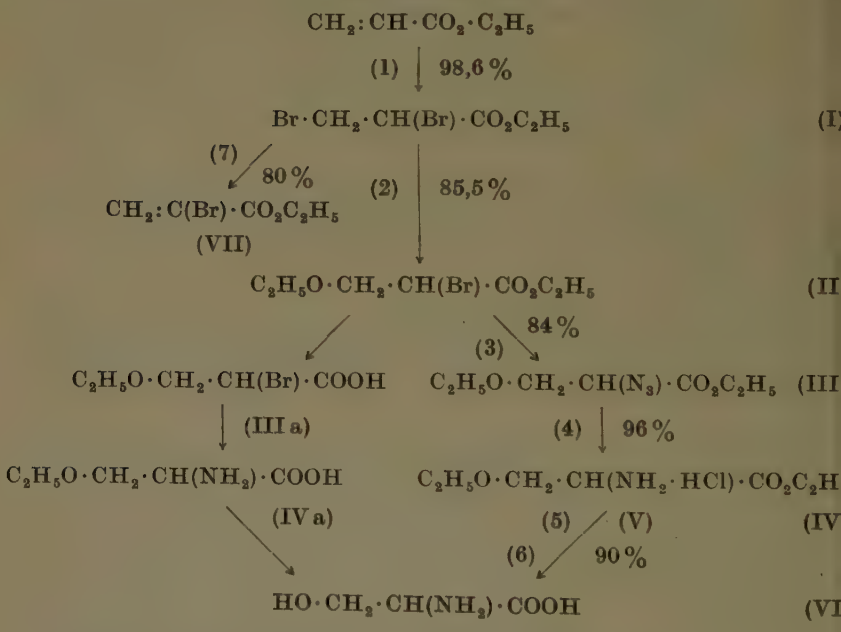
Nach Überwindung dieser Schwierigkeit schien es uns wünschenswert, den unangenehmen Ersatz des Broms gegen die Aminogruppe durch die Druckreaktion mit konz. Ammoniak bei 100° in der Synthese nach *du Vigneaud* zu umgehen. Die schon von anderer Seite bei der Synthese von Aminosäuren[6, 7], von uns bei der Synthese von Phenylalkanon- und Alkanol-aminen[1a–1c] brauchbar erkannte Umsatzfolge: Bromverbindung → Azidoverbindung → Aminoverbindung, ließ uns dieses Ziel sehr gut erreichen. Aus (II) konnte der Azidoester (III) durch Erwärmen

---

[4] *H. Lund*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3188 (1952).
[5] *C. S. Marvel* et al., J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3495 (1940).
[6] *K. Freudenberg*, *H. Eichel* und *F. Leutert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 183 (1932).
[7] *A. Bertho* und *J. Maier*, Ann. Chem. **498**, 50 (1932).

mit einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von Natriumazid in 84% Ausbeute gewonnen (Versuch 3) und durch katalytische Hydrierung bei Atmosphärendruck in 96% Ausbeute in das α-Amino-β-äthoxypropionsäure-äthylester-hydrochlorid (IV) übergeführt werden (Versuch 4). Eine Probe der Verbindung wurde durch alkalische Verseifung in das freie, durch eine Arbeit von *H. Leuchs* und *W. Geiger*[8] bekannte O-Äthylserin übergeführt. Die Hauptmenge lieferte beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure rohes, kristallisiertes Serin-hydrobromid (Versuch 5), aus dem in üblicher Weise reinstes Serin gewonnen wurde (Versuch 6). Unsere Ausbeuten liegen mit 61% d. Th. noch etwas höher als die von *du Vigneaud* angegebenen und wir glauben, daß mit dem besprochenen Reaktionsweg das Ziel einer einfachen und billigen Serin-synthese weitgehend erreicht wurde.

Formelübersicht.



Arabische Ziffern in Klammern = Versuchsnummern; Prozentzahlen = = Ausbeuten; römische Ziffern = Formelnummern.

Reaktionsbedingungen: I—II C_2H_5ONa in abs. Alkohol, Hg(II)-salz,
I—VII wie I—II ohne Hg(II)-salz,
II—III NaN_3 in W. u. A.,
III—IV H_2/Pd/C; IV—V—VI HBr konz., dann NH

[8] *H. Leuchs* und *W. Geiger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2467 (1906).

Experimenteller Teil.

(Versuche von N. Karpitschka und G. Piekarski.)

Versuch 1: α,β-Dibrompropionsäure-äthylester (I). 100 g Acrylsäure-äthylester (1 Mol) wurden in einem 250-ccm-Dreihalskolben unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser tropfenweise mit 160 g Brom (1 Mol) versetzt (Innentemp. + 5 bis + 10°). Zur Vollendung der Reaktion wurde noch 5 Stdn. bei Zimmertemp. weitergerührt. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt im Wasserstrahlvak. destilliert; es wurden bei 12 Torr 256 g (I) als ein bei 91 bis 91,5° (Badtemp. 120 bis 125°) übergehendes Öl vom $n_D^{21} = 1{,}5012$ gewonnen. Ausbeute 98,6% d. Th.

Versuch 2: Umsatz von (I) mit Na-Äthylat in absol. Alkohol und Hg(II)-acetat als Katalysator zu α-Brom-β-äthoxypropionsäure-äthylester (II). 130 g (I) (0,5 Mol) wurden in einem 500-ccm-Dreihalskolben, welcher mit Rührwerk, Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr versehen war, tropfenweise unter Eiswasser-Außenkühlung und heftigem Rühren mit einer Lösung von 12 g Na (0,52 Grammatome) in 200 ccm absol. Alkohol, der nach *H. Lund*[4] bereitet worden war, versetzt. Bei der Bereitung der Na-Äthylatlösung sowie bei der Durchführung der Reaktion wurde auf peinlichsten Feuchtigkeitsausschluß besonderer Wert gelegt. Nach Zugabe der ersten 10 Tropfen Na-Äthylatlösung zu (I) wurden noch 4 g Hg(II)-acetat (p. a.) (0,0125 Mol) als Katalysator zugesetzt. Die Dauer des Zutropfens betrug 3 Stdn.; während der Reaktion fiel NaBr aus. Nach dem Zutropfen wurde unter Entfernung des Eisbades noch so lange weitergerührt, bis das Reaktionsgemisch Zimmertemp. erreicht hatte, außerdem wurde während dieser Zeit das überschüssige Alkali durch Einleiten von CO_2-Gas neutralisiert. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch mit 250 ccm Äther versetzt, filtriert und das Salz mit 30 ccm 96%igem Alkohol (zweckmäßiger Äther) gewaschen. Der im Vak. (Badtemp. 50°) hergestellte Trockenrückstand wurde in 30 ccm Wasser

Tabelle 1. Reaktionslenkung im System Dibrompropionsäure-ester und Natriumäthylat in Alkohol (Versuchsbedingungen wie Versuch 2).

Nr.		Alkohol	Hg(II)-acetat	Ausbeute an α-Bromacrylsäure-ester	Ausbeute an α-Brom-β-äthoxy-propionsäure-ester
a[9]	13 g (I) (0,05 Mol) und 1,2 g Natrium (0,052 Grammatom)	25 ccm nach *Lund*	—	7,15 g = 80% $n_D^{21} = 1{,}4678$	—
b		25 ccm nach *Lund*	200 mg	Spuren	9,2 g = 82%
c		25 ccm über CaO getrocknet	200 mg	0,97 g	9,0 g = 80%
d		25 ccm 96%ig	200 mg	4,42 g = 49,3% $n_D^{20} = 1{,}4691$	3,4 g = 30% $n_D^{20} = 1{,}4510$

[9] Als Versuch 7 beschrieben.

und 100 ccm Äther aufgenommen, die Unterschicht mit verd. Salzsäure auf kongosauer gestellt und mit Äther erschöpft (60 ccm). Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit 25 ccm gesättigter $CaCl_2$-Lösung und dann mit 20 ccm Wasser gewaschen. Die getrockneten Extrakte wurden im Vak. destilliert. Bei einem Sdp. = 98 bis 101° (20 Torr) wurden 96 g (II) (85,5% d. Th.) vom $n_D^{20} = 1{,}4506$ erhalten. Das Produkt ist für die weiteren Umsetzungen rein genug.

Versuch 3: α-Azido-β-äthoxypropionsäure-äthylester (III). In einem 250-ccm-Rundkolben wurden 45 g (II) (0,2 Mol), 50 ccm Wasser, 35 ccm Alkohol und 22,8 g Natriumazid (0,35 Mol) vermischt und unter Rückflußkühlung 5 Stdn. am siedenden Wasserbad erwärmt. Gegen Ende der Reaktion war das Gemisch (stets 2 Phasen) etwas bräunlich verfärbt. Das Äthanol wurde im Wasserstrahlvak. bei Zimmertemp. größtenteils entfernt und das Öl-Wasser-Gemisch nach Zugabe von 60 ccm Wasser 3mal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels verblieben 33,6 g (90% d. Th.) eines bräunlich gefärbten Öles. Die Destillation (Sdp. = 102 bis 104°/11 bis 13 Torr, Badtemp. 140 bis 145°) ergab 31,4 g öliges (III), $n_D^{21} = 1{,}4398$. Ausbeute 84% d. Th.

Die erhaltene Azidoverbindung verhält sich gegen Brom (in Chloroform) und alkalische Kaliumpermanganatlösung in Äthanol gesättigt. Mit konz. Schwefelsäure tritt in der Kälte keine sichtbare Zersetzung ein, während konz. Lauge beim gelinden Erwärmen heftige NH_3-Entwicklung verursacht (Azido-essigester zeigt dieselben Zersetzungserscheinungen).

$C_7H_{13}O_3N_3$ (187,20). Ber. N 22,45. Gef. N 22,53.

Bei der wiederholten Darstellung des Azidokörpers war nie eine Spontanzersetzung zu bemerken; immerhin sei auf Grund einer Explosion bei der Darstellung einer anderen Azidoverbindung dringend vor dem Einbringen von Metallspuren in den Ansatz, z. B. durch Metallrührer und Metallrührerhülsen, gewarnt.

Versuch 4: Reduktion von (III) zu α-Amino-β-äthoxypropionsäure-äthylester-HCl (IV). In einem Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührwerk versehen war, wurden 37,4 g (III) (0,2 Mol) in 150 ccm absol. Alkohol in dem 8 g trock. HCl-Gas (0,22 Mol) gelöst waren (Gewichtszunahme) und 5 g 10%ige Pd-Kohle vermischt und der Ansatz im langsamen Wasserstoffstrom 2 Stdn. unter Eis-Wasser-Außenkühlung und dann weitere 4 Stdn. bei Zimmertemp. kräftig gerührt. Das Katalysatorfiltrat wurde zur Sirupdicke eingeengt. Mit absol. Äther-Petroläther (Sdp. 30 bis 50°) und Zusatz von 3 Tropfen reinem Aceton wurde das Hydrochlorid kristallin erhalten. Nach Verreiben des Kristallisats mit absol. Äther wurde abgesaugt und im Exsikkator über H_2SO_4/KOH getrocknet. 37,9 g (IV) (96% d. Th.) vom Schmp. 109 bis 114°.

Aus Essigester/absol. Äther (1 : 1) umkristallisiert, wurde ein Schmp. von 112 bis 114° erreicht. Die hygroskopischen Kristallnadeln sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Essigester, unlöslich in absol. Äther. Positive Reaktionen auf Stickstoff, ionogenes Chlor, Estergruppe (nach *F. Feigl*[10]) und Ninhydrinreaktion sowie die Analyse sichern die angenommene Struktur.

$C_7H_{15}O_3N \cdot HCl$ (197,68). Ber. N 7,08, Cl 17,94. Gef. N 7,16, Cl 17,91.

[10] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests (1947).

Zur weiteren Sicherstellung wurde aus (IV) die von *H. Leuchs* und *W. Geiger*[8] beschriebene β-Äthoxy-α-aminopropionsäure dargestellt: Eine mit einigen Tropfen 1 n NaOH auf pH 10 gebrachte wäßr. Lösung von (IV) wurde 3 Min. bei 50° und weitere 5 Min. bei Zimmertemp. gehalten. Nach Ansäuern mit verd. HCl und Neutralisieren mit Ammoniak wurde der Vakuumeindampfrest hergestellt. Extraktion des letzteren mit 96%igem Alkohol lieferte Kristalle, die in bezug auf Löslichkeit, Ninhydrinreaktion und Zersp. (240 bis 247°) mit der von *Leuchs* und *Geiger* beschriebenen Verbindung übereinstimmt.

Versuch 5: Spaltung und Verseifung von (IV) zum d,l-Serin-HBr (V). 37,9 g (IV) (0,192 Mol) wurden in einem vorher tarierten Kolben mit 100 ccm 48%iger Bromwasserstoffsäure unter Rückfluß während einer Dauer von 5 Stdn. gerade kochend erhalten. Sodann wurde die überschüssige HBr im Wasserstrahlvak. (Eisverdampfung) bei zirka 60° größtenteils entfernt, hierauf der Eindampfrest zur vollständigen Entfernung der HBr 4mal mit je 50 ccm Wasser versetzt und wieder zur Trockene und Gewichtskonstanz eingedampft (Eisverdampfung). Der nach mehrstündigem Einstellen in Eis-Kochsalz kristallin erstarrende Eindampfrest wog 36,4 g, ein um 2% höheres Gewicht, als theoretisch für das Serin-HBr erforderlich gewesen wäre (35,7 g).

Versuch 6: Isolierung des d,l-Serins (VI) aus *(V).* Der kristalline Rückstand von (V) wurde in 20 ccm Wasser gelöst und die klare Lösung — (bei geringer Trübung wurde eine Spur Kohle zugesetzt, geschüttelt und filtriert) — mit 25%igem Ammoniak tropfenweise und unter Schütteln bis zur neutralen Reaktion (pH = 7 bis 7,5) versetzt. Hierauf wurden 190 ccm absol. Alkohol zugegeben und durch Kratzen die Kristallisation des Serins hervorgerufen. Das gut verschlossene Gefäß wurde über Nacht in den Eiskasten gestellt; dann wurde filtriert und mit wenig kaltem 96%igem Alkohol gewaschen. Unter Einbezug der aus der Mutterlauge erhaltenen Menge konnten 18,1 g [90% d. Th., bezogen auf das eingesetzte (IV)], reines Serin erhalten werden. Zersp. 236 bis 242°. Die Ausbeute an Serin, bezogen auf (I), beträgt 61%.

Die Verbindung ist gänzlich halogenfrei und gibt eine positive Ninhydrinreaktion. Zur weiteren Identifizierung wurde das Serin in das Äthylesterhydrochlorid nach *D. F. Elliot*[11] überführt, wobei aus 387 mg rohem (VI) 582 mg Rohkristallisat vom Schmp. 85 bis 100° erhalten wurden, die nach Umkristallisation aus absol. Alkohol/Äther 543 mg vom Schmp. 98 bis 102° ergaben (84% d. Th.), ident nach Mischprobe mit einem aus Serin anderer Herkunft bereitetem Äthylester-hydrochlorid.

Versuch 7: α-Bromacrylsäure-äthylester (VII). 13 g (I) (0,05 Mol) wurden in einem Dreihalskolben, der mit einem Tropftrichter, Rührwerk (kein Quecksilberverschluß) und $CaCl_2$-Rohr versehen war, tropfenweise unter Eis-Wasser-Außenkühlung und heftigem Rühren mit einer Lösung von 1,2 g Na (0,052 Grammatome) in 25 ccm absol. Alkohol (nach *Lund*) versetzt. Alle Operationen wurden unter denselben Vorsichtsmaßnahmen wie bei Versuch 2 durchgeführt. Die Dauer des Zutropfens betrug $1^1/_2$ Stdn.; während der Reaktion fiel NaBr aus. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch solange gerührt, bis das Reaktionsgemisch Zimmertemp. erreicht hatte und außerdem wurde während dieser Zeit CO_2-Gas eingeleitet, um das überschüssige Alkali zu neutralisieren. Nach Aufnahme des Reaktionsgutes in 40 ccm Äther wurde das ausgeschiedene NaBr filtriert und dieses mit 15 ccm Alkohol

[11] J. Chem. Soc. London **1949**, 592.

(zweckmäßiger Äther) gewaschen. Der bei 40 bis 45° Badtemp. und 12 Torr hergestellte Eindampfrest wurde zwischen kongosauer gehaltenem Wasser (10 ccm) und Äther verteilt und mit diesem extrahiert. Die vereinigten, kurz mit Wasser gewaschenen und getrockneten Ätherextrakte hinterließen ein die Augen heftig angreifendes Öl, aus welchem bei 12 Torr und einem Sdp. von 55 bis 65° 7,15 g rohes, öliges (VII) (80% d. Th.) erhalten wurden, $n_D^{20} = 1{,}4678$ (nach Literatur[12]: 1,4660). Wenn nicht vor und nach der Destillation mit Hydrochinon stabilisiert wird, polymerisiert der Ester binnen wenigen Stunden.

Zum Beweis der Identität wurde der Ester noch durch Schütteln mit verd. Natronlauge bei Zimmertemp. verseift. Aus der angesäuerten Lösung konnte die α-Bromacrylsäure, Schmp. 70 bis 71° in einer Ausbeute von 68% d. Th. isoliert werden[12].

Für die verschiedentliche Förderung dieser Arbeit durch die Hoffmann-La Roche A. G., Wien, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

[12] *C. H. Nield*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1145 (1945).

Bildung von Diazidomalonester aus Monobrommalonester mit Natriumazid, eine neue Disproportionierungsreaktion.*

(Über Azidoverbindungen, 5. Mitteilung[1].)

Von

H. Bretschneider und **N. Karpitschka.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 16. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Monobrommalonester reagiert mit NaN_3 unter Gasentwicklung (wahrscheinlich N_2). Neben dieser vermutlich als Oxydation zu wertenden Reaktion läuft als Hauptreaktion eine Substitutionsreaktion, die aber nicht zu Monoazido-, sondern zu Diazidomalonester und Malonester führt. Somit liegt eine Disproportionierungsreaktion vor. Die Ergebnisse werden anderen Befunden am Monobrommalonester gegenübergestellt und auf die Problematik bei Annahme eines heterolytischen Reaktionsmechanismus hingewiesen.

Der unbekannte Monoazidomalonester schien uns im Hinblick auf die geglückte Kondensation von Formaldehyd mit ω-Azidoacetophenon[1b] als reaktive Komponente für ähnliche Kondensationsreaktionen von Interesse, nachdem einige Versuche, verschiedene ω-Azidoessigsäurederivate solchen Kondensationen zu unterwerfen, infolge zu geringer Reaktivität dieser Komponente erfolglos geblieben waren.

Beim Umsatz von Dichlormalonester mit Natriumazid erhielt *Forster*[2] vor längerer Zeit den Diazidomalonester in zu erwartender Reaktion, während Monochlormalonester nach diesem Autor mit Natriumazid in *siedendem* Alkohol-Wasser-Gemisch unter N_2, NH_3 und N_3H-Entwicklung eine nicht näher untersuchte, kristallisierte, saure Verbindung

---

* Auszugsweise vorgetragen beim Chemikertreffen in Innsbruck am 31. III. 1953.

[1] a) 1. Mitt. Mh. Chem. 84, 1021 (1953); b) 2. Mitt. ibid. 84, 1033 (1953); c) 3. Mitt. ibid. 84, 1043 (1953); d) 4. Mitt. ibid. 84, 1084 (1953).

[2] *M. O. Forster* und *R. Müller*, J. Chem. Soc. London 97, 126 (1910).

der Bruttoformel $(C_9H_{11}O_5N_2)_x$ ergeben soll. Bei Reaktion des Monochlormalonesters in der Kälte konnte von *Forster* nur Ausgangsmaterial herausgearbeitet werden.

Wir versuchten, den unbekannten Monoazidomalonester durch Umsatz von Monobrommalonester (Reinheitskontrolle durch Brombestimmung) mit Natriumazid ($^1/_2$ Mol Überschuß) in wäßrigem Alkohol bei Temperaturen von 0, 20 und 90° zu gewinnen. Bei allen Bedingungen wurde eine kräftige Gasentwicklung in der deutlich gelborange gewordenen Lösung bemerkt. Die qualitative Analyse des Gases ergab die Abwesenheit von H_2, NH_3, N_3H und CO_2. Das Gas dürfte somit wahrscheinlich N_2 sein. Die fraktionierte Destillation der Neutralteile des Ansatzes ergab bei allen Ansätzen zwei durch Siedepunkt und Brechung unterscheidbare Hauptfraktionen, aus welchen sich durch erneute fraktionierte Destillation fast reiner Malonester sowie reiner Diazidomalonsäureäthylester herausarbeiten ließen. Die beiden Verbindungen wurden durch Analyse bzw. Überführung in die entsprechenden Amide sicher identifiziert.

Unsere Versuche gestatten leider keine quantitative Aussage über die gebildeten Mengen Diazidomalonester und Malonester und ferner darüber, ob tatsächlich kein *Monoazido*derivat (in Analogie zu einer gleich zu erwähnenden Arbeit *Niederls*[3]) gebildet wurde; dazu hätten größere Ansätze einer Feinstfraktionierung unterworfen oder die gesuchte Mono- von der gefundenen Diazidoverbindung auf chemische Weise getrennt werden müssen. Die per analogiam zu Mono- und Dibrommalonester (Sdp. 235 bzw. 250°) zu erwartenden Siedepunktsdifferenzen sind nämlich sehr gering. — Schätzungsweise dürften 60% d. Th. an reinem Diazidomalonester aus dem Monobrommalonester im Sinne obiger Disproportionierungsgleichung gebildet werden.

Unserem Befund der Disproportionierung am nächsten steht ein solcher von *Niederl*[3], welcher beim Umsatz molekularer Mengen von Monobrommalonester in wenig verdünntem Alkohol (85%ig) bis absol. Alkohol mit Natriumphenolat *Di*-phenoxymalonester, allerdings stets neben mehr oder weniger *Mono*-phenoxymalonester erhielt. Die Menge des wohl zwangsläufig entstehenden Malonesters wurde nicht bestimmt. Aus Mono*chlor*malonester und Natriumphenolat erhielt derselbe Autor hingegen ohne Disproportionierung in normaler Reaktion Monophenoxymalonester.

Was den Säurecharakter der dem Salz (NaN_3) entsprechenden Säure (N_3H, $K = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$) anlangt, steht unseren Versuchen am nächsten der Umsatz des Monobrommalonesters mit Kaliumacetat in absol. Alkohol (CH_3COOH, $K = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$), den bereits *Conrad*[4] vornahm.

[3] *J. B. Niederl* und *R. T. Roth*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1154 (1940).
[4] *M. Conrad* und *C. Brückner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2993 (1891).

Die Säurestärke der Phenole ist um vieles geringer (Phenol, $K = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$), die „Alkalität" des Mediums in den Versuchen *Niederls* ist also als wesentlich höher anzusetzen. *Conrad* erhielt jedoch aus Monobrommalonester mit Kaliumacetat als Hauptprodukt der Reaktion *Mono*-acetoxymalonsäureester in 82%iger Rohausbeute (Acetyltartronsäureester) neben wenig Äthylentetracarbonsäureester, nicht aber den bekannten Diacetoxymalonsäureäthylester als Produkt einer direkten Disproportionierungsreaktion. [Es könnte freilich die Bildung des Äthylentetracarbonsäureäthylesters aus den durch eventuelle Disproportionierung entstandenen Molekeln Diacetoxymalonester und Malonester unter Essigsäureabspaltung (2 Mol) formuliert werden; die Anwesenheit von Essigsäure wird aber im Bericht *Conrads* nicht erwähnt, wohl aber die Bildung von Spuren Essigester.]

Weiter erscheinen in diesem Zusammenhang sehr interessante Arbeiten *Kröhnkes*[5, 6] erwähnenswert, der für Monobromacetophenon nachwies, daß es sich im (durch HBr katalysierten) Disproportionierungsgleichgewicht mit Acetophenon und Dibromacetophenon befinde.

$$2\ PhCOCH_2Br \rightleftarrows PhCOCH_3 + PhCOCHBr_2.$$

Kröhnke schreibt die „Disproportionierung" (obige Gleichung von links nach rechts) der Reduktionswirkung des HBr auf Monobromketon zu Keton zu, wodurch Br_2 frei wird, welches ein weiteres Molekül Monobromketon zu Dibromketon bromiert.

$$Ph \cdot CO \cdot CH_2Br + H_2Br \rightleftarrows Ph \cdot CO \cdot CH_3 + Br_2,$$

$$Ph \cdot CO \cdot CH_2Br + Br_2 \rightleftarrows Ph \cdot CO \cdot CHBr_2 + HBr.$$

Es ist aber darauf hinzuweisen, daß sich sämtliche Befunde *Kröhnkes* auf Reaktionen im definiert *sauren* Milieu (mit freier HBr) beziehen, im Gegensatz zu den Befunden *Niederls*, *Conrads* und unseren eigenen, die Reaktionen im schwach alkalischen Milieu vorstellen.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß wir bei zahlreichen Versuchen des Umsatzes von ω-Monobrom- (und Monochloracetophenon)[1a–b] mit Natriumazid keinerlei Anzeichen für die Bildung größerer Mengen Diazido-acetophenon-Verbindungen, die unseres Wissens überhaupt noch nicht bekannt wurden, finden konnten, sondern die Monoazidoverbindungen mit Ausbeuten von 80% i. D. erhielten. Bei diesen Monobromverbindungen, von welchen in HBr-sauren Medien sicher eine Disproportionierung nachgewiesen wurde, sind also beim Azidumsatz (im schwach alkalischen Medium also) *keine* Anzeichen für eine solche vorhanden. Sicher ist, daß der Unterschied der beiden Monobromverbindungen gegenüber Jodion in neutraler Lösung, aus welcher

[5] *F. Kröhnke* und *H. Timmler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 614 (1936).
[6] *F. Kröhnke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 921 (1936).

nur Monobrommalonester, nicht jedoch Monobromacetophenon Jod in Freiheit zu setzen vermag, bei einem Erklärungsversuch berücksichtigt werden muß. Monochlormalonester, dessen vom Monobrommalonester abweichendes Verhalten oben erwähnt wurde, setzt jedoch auch Jod in Freiheit, wenngleich wesentlich langsamer als die Bromverbindung.

Die genannten Halogenverbindungen des Malonesters werden heute als Verbindungen mit „positivem Brom"[7] betrachtet und ihre Oxydationswirkung im Sinne einer abnormalen Heterolyse der C-Halogenverbindung gedeutet. Es liegt daher nahe, die bei der Reaktion von Monobrommalonester mit NaN_3 auftretende Gasentwicklung als Oxydation des Azidion aufzufassen und sie mit der bekannten Oxydation des Azidions durch Jod (Jodazidreaktion) zu vergleichen, bei welcher S-Verbindungen eine spezifische Katalyse entfalten.

Die N_2-Menge ist aber unter der Annahme, daß diese Oxydationsreaktion doch durch die Gleichgewichtsstörung begünstigt sein sollte, erstaunlich gering und beträgt unter Zugrundelegung der Gleichung (1) nur 10% der zu erwartenden Menge bzw. 30%, falls katalytische Mengen CS_2 zugesetzt werden (dadurch wird ihre Verwandtschaft zur Jod-Azid-Reaktion wahrscheinlich gemacht) (Versuch 2 und 2a). Eine schwache Erhöhung des pH (8,20 → 8,58) läßt sich experimentell bei der unkatalytischen Reaktion nachweisen.

$$BrCH(CO_2C_2H_5)_2 + 2\,NaN_3 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3\,N_2 + NaBr + NaOH + H_2C(CO_2C_2H_5)_2. \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Die naheliegendste Gleichung der Hauptreaktion (Gleichung 2) (Substitution bzw. Disproportionierung) sagt nichts über die Stelle der Disproportionierungsreaktion (Monobrom- bzw. Monoazidomalonester) aus:

$$2\,BrHC(CO_2C_2H_5)_2 + 2\,NaN_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2C(CO_2C_2H_5)_2 + (N_3)_2C(CO_2C_2H_5)_2 + 2\,NaBr. \qquad \text{(Gl. 2)}$$

Auf Hypothesen bezüglich der Mechanismen der von uns beobachteten Oxydations- und Substitutions- bzw. Disproportionierungsreaktion im System Monobrommalonester und NaN_3 näher einzugehen, halten wir jedoch infolge des noch zu geringen experimentellen Materials für verfrüht (z. B. fehlt jedes Indiz für eine Deutung der Gelborangefärbung während der Reaktion). Es sei nur — unter der unbewiesenen Annahme, daß ein ionischer Reaktionsmechanismus vorliege[8] — auf folgende Problematik hingewiesen. Jede heterolytische *Oxydations*wirkung des

[7] Vgl. *Ph. Fresenius*, Angew. Chem. **64**, 470 (1952).

[8] Bezüglich vermutlich homolytischer Reaktionen des Monobrommalonesters in apolaren Lösungsmitteln vgl. *W. A. Waters* und *A. Robertson* J. Chem. Soc. London **1947**, 492.

Monobrommalonesters auf Azidion hat implicite die Ablösung eines kationischen Brom und Bildung anionischen Malonesters zum Inhalt, jede *Substitutions*reaktion durch Azidion muß hingegen über Bruchstücke des Malonesters verlaufen, die entgegengesetzten Ladungssinn haben. Erfolgt, was ebenfalls unbewiesen ist, erst Substitution des Monobrommalonesters durch Azidion (und Disproportionierung auf Stufe des Monoazidomalonesters), so wäre vom Monobrommalonester eine „amphiionische" Heterolyse anzunehmen.

Experimenteller Teil.

(N. Karpitschka.)

Versuch 1: Reaktion mit Monobrom-malonsäure-diäthylester mit Natriumazid.

Es wurden 23,9 g Monobrom-malonsäure-diäthylester (0,1 Mol) [n_D^{20} = = 1,4507, ber. Br 33,42, gef. 33,12, $Sdp._{20}$ = 122 bis 123°] in 50 ccm Alkohol (96%ig) gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser langsam eine Lösung von 9,75 g Natriumazid (0,15 Mol) in 35 ccm Wasser zutropfen gelassen (zirka 40 Min.). Dabei trat Gasentwicklung in der zunächst homogenen, nach einiger Zeit jedoch sich entmischenden und gelborange verfärbenden Lösung ein. Die Temp. des Reaktionsgemisches betrug während des ganzen Versuches 2 bis 3°. Nun wurde die Außenkühlung entfernt und noch weiter gerührt, bis die Gasentwicklung aufhörte (zirka 1 Std.). Nach Stehen über Nacht war das orange gefärbte Reaktionsgemisch gänzlich entmischt. Nun wurde mit Kochsalz gesättigt und 3mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels verblieben 20,7 g eines Öles.

Dieses Öl wurde nun der Vakuumdestillation unterworfen, wobei bei 2 bis 3 Torr folgende Fraktionen isoliert wurden: 0,852 g Vorlauf bis 50°, 7,30 g von 80° bis 95° (n_D^{20} = 1,4204) als 1., 11,10 g von 110 bis 117° (n_D^{20} = 1,4511) als 2. Hauptfraktion.

In weiteren Versuchen, von denen der eine bei Zimmertemp. und der andere am Wasserbad bei 90° durchgeführt wurde, wurden dieselben Fraktionen erhalten.

Isolierung des Diazidomalonesters: Die 2. Hauptfraktion von 3 Versuchen, 13,3 g (n_D^{20} = 1,4511) wurde einer erneuten fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen und die bei 2 bis 3 Torr und 114 bis 115° übergehende Fraktion mit einem n_D^{21} = 1,4542, 5,4 g = 40% des zur Destillation Gebrachten der Analyse zugeführt, welche genauest für Diazidomalonester stimmende Werte ergab.

Die anderen Fraktionen hatten folgende Konstanten: a) 1,0 g, 98 bis 105°, n_D^{21} = 1,4350; b) 1,70 g, 105 bis 110°, n_D^{21} = 1,4480; c) 3,05 g, 110 bis 114°, n_D^{21} = 1,4530; d) 1,82 g, Rückstand, n_D^{21} = 1,4543.

$C_7H_{10}O_4N_6$ (242,21). Ber. C 34,71, H 4,16, N 34,70, C_2H_5O 37,21.
Gef. C 34,76, H 4,27, N 34,65, C_2H_5O 37,42.

Die Verbindung zeigte die von *Forster*[2] angegebenen Eigenschaften, wie die NH_3-Entwicklung beim Erwärmen mit NaOH und die Zersetzung

beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure. Zur weiteren Identifizierung wurde die Verbindung in das Diamid durch Schütteln mit konz. Ammoniak bis zur Lösung und darauffolgende Herstellung des Trockenrestes übergeführt; nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde eine sich bei 160 bis 162° zersetzende Verbindung erhalten, in Übereinstimmung mit der Literatur.

Isolierung des Malonesters: Die 1. Hauptfraktion von 3 Versuchen: 12,5 g ($n_D^{20} = 1{,}4204$) wurde ebenfalls einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen, wobei die bei 5 bis 6 Torr und 87 bis 91° übergehende Fraktion vom $n_D^{23} = 1{,}4153$, 6,92 g = 55% des zur Destillation Gebrachten, als reiner Malonsäurediäthylester erkannt wurde. Die anderen Fraktionen hatten folgende Konstanten: a) 2,95 g, 91 bis 96°, $n_D^{23} = 1{,}4161$; b) 1,90 g, 96 bis 100°, $n_D^{23} = 1{,}4202$, enthält Stickstoff.

Zur weiteren Identifizierung der gewonnenen stickstoff-freien Hauptfraktion wurde das Diamid hergestellt, das mit einem aus Malonester hergestellten keine Depression des Schmelzpunktes (Schmp. 170 bis 171°) zeigte.

Die qualitative Untersuchung des beim Azidumsatz entstehenden Gases wurde wie folgt durchgeführt: In einem kleinen, weitlumigen Reagensglas mit Gummistopfen und dünnem Ableitungsrohr wurde eine homogene Lösung von Brommalonsäureester, Alkohol, Wasser und NaN_3 gegeben und das entweichende Gas in Barytlauge (keine Trübung = kein CO_2), in *Neßlers* Reagens (keine Gelbfärbung = kein NH_3) und in $FeCl_3$-Lösung (keine Rotfärbung = kein HN_3) geleitet. Diese Gase können also mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich dürfte es sich um Stickstoff handeln.

Versuch 2: Messung des entweichenden Gases.

0,47 g (0,002 Mol) Brommalonsäurediäthylester wurden in 11 ccm Alkohol gelöst und in den einen Schenkel des *Zerewitinoff*schen Reaktionsapparates gegeben, in den anderen eine Lösung von 1 g NaN_3 (0,015 Mol, 7,5facher Überschuß), in 6 ccm Wasser. Der Apparat wurde an ein wassergefülltes Eudiometerrohr angeschlossen. Nun wurden die beiden Reaktionslösungen vermischt (der Apparat befand sich in einem Wasserbad von 17°). Es konnten 16,35 ccm Gas bei einem Atmosphärendruck von 713 mm Hg und 17° gemessen werden. Auf Normalbedingungen umgerechnet, ergeben sich 14,45 ccm.

Versuch 2a: Messung der Gasmenge bei der mit CS_2 katalysierten Reaktion.

Die Versuchsanordnung und die eingesetzten Reagenzien sind dieselben wie in Versuch 2, nur wurden noch zur alkohol. Lösung von Brommalonester 6 Tropfen CS_2 gegeben. 3 bis 4 Min. nach der Vermischung beider Lösungen im Reaktionsapparat nach *Zerewitinoff* setzte starke Gasentwicklung ein. Allmählich aber trübte sich die homogene Lösung. Die Hauptgasentwicklung war nach einer Viertelstunde beendet. Auf Normalbedingungen bezogen, konnten 42,73 ccm Gas gemessen werden, was zirka der 3fachen Menge des im vorigen Versuch gemessenen Volumens entspricht.

Für die verschiedentliche Förderung dieser Arbeit durch die Hoffmann-La Roche A. G., Wien, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Reduktion von Aminosäuren zu Aminoalkoholen mittels Lithiumaluminiumhydrid.

II. Mitteilung.

Von

O. Vogl* und **M. Pöhm.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Okt. 1953.)

Durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran wurde eine Anzahl freier Aminosäuren zu den entsprechenden Aminoalkoholen reduziert. Der Anwendungsbereich der Methode wird an Hand von Beispielen erläutert.

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß sich bei Verwendung von bsol. Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel eine Reihe von Aminoäuren mittels Lithiumaluminiumhydrid (LAH) direkt zu den entprechenden Aminoalkoholen reduzieren lassen[1]. Wir haben diese Reduktion, bei der keine sterischen Veränderungen auftreten, zur Herstellung on L-(+)-Alaninol, DL-Valinol, L-(+)-Leucinol, DL-Prolinol und DL-henylalaninol verwendet. Hingegen konnten wir aus Glycin kein olamin erhalten.

Um den Anwendungsbereich der von uns angegebenen Methode feststellen, haben wir eine Anzahl weiterer Aminosäuren der Behandlung it LAH in THF unterworfen. Folgende Aminosäuren ließen sich ohne chwierigkeiten zu den Aminoalkoholen reduzieren: α-Aminobutteräure, α-Aminoisobuttersäure, Norleucin, Isoleucin, α-Aminocapryläure, Methionin, α-Aminophenylessigsäure und Tryptophan.

---

* Derzeitige Adresse: University of Michigan, Department of Chemistry, nn Arbor, Michigan, USA.

[1] *O. Vogl* und *M. Pöhm*, Mh. Chem. **83**, 541 (1952).

Erhaltener Aminoalkohol	in g	Angewandte Aminosäure	in g
DL-2-Aminobutanol-(1)	0,30	DL-α-Aminobuttersäure	0,40
2-Amino-2-methyl-propanol-(1)	0,23	α-Aminoisobuttersäure	0,30
DL-2-Aminohexanol-(1)	0,32	DL-α-Aminocapronsäure (Norleucin)	0,40
DL-2-Amino-3-methyl-pentanol-(1)	0,26	DL-Isoleucin	0,35
DL-2-Aminooctanol-(1)	0,33	DL-α-Aminocaprylsäure	0,40
DL-Methioninol	0,26	DL-Methionin	0,31
DL-2-Phenyl-2-aminoäthanol-(1)	0,31	DL-α-Aminophenylessigsäure	0,50
DL-Tryptophanol	0,13	DL-Tryptophan	0,20

Ausbeute %	Erhitzungsdauer Stdn.	Torr/Sdp.	Derivate: Schmp.	Analysendaten Ber.	Gef.
87	2	10/90—95°	Neutrales Oxalat		
			aus Alkohol-Äther 178°	Lit.-Schmp. 176°	
88	2	10/90—95°	Neutrales Oxalat: $2\,C_4H_{11}ON \cdot C_2H_2O_4$		
			aus Alkohol 254—255° (unter Zers.)	N 10,44	N 10,62
			Saures Oxalat: $C_4H_{11}ON \cdot C_2H_2O_4$		
			aus Alkohol 165° (unter Zers.)	N 7,82	N 7,83
92	2	10/115—120°	Saures Oxalat: $C_6H_{15}ON \cdot C_2H_2O_4$		
			aus Alkohol 155—156°	N 6,76	N 6,97
86	2	10/120—125°	Neutrales Oxalat: $2\,C_6H_{15}ON \cdot C_2H_2O_4$		
			aus Alkohol 191—192° (Zers.)	N 8,64	N 8,69
91	2	10/125—130°	Neutrales Oxalat: $2\,C_8H_{19}ON \cdot C_2H_2O_4$		
			aus Alkohol 203—204°	N 7,36	N 7,31
			Saures Oxalat: $C_8H_{19}ON \cdot C_2H_2O_4$		
			aus Alkohol 160—162°	N 5,95	N 6,06
91	2	12/115—120°	Neutrales Oxalat: $2\,C_5H_{13}ONS \cdot C_2H_2O_4$		
			aus Alkohol 196°	N 7,77	N 7,64
68	2	0,01/100—105°	Neutrales Oxalat: $2\,C_8H_{11}ON \cdot C_2H_2O_4$		
			aus Alkohol Blättchen 209—210°	N 7,69	N 7,55
			Saures Oxalat: $C_8H_{11}ON \cdot C_2H_2O_4$		
			aus Alkohol Nadeln 182°	N 6,17	N 6,18
70	1	0,1/180—185°	Neutrales Oxalat: $2\,C_{11}H_{14}ON_2 \cdot C_2H_2O_4$		
			aus Alkohol 209—210° (Zers.)	Amino-N 5,96	Amino-N 6,08

Erhaltener Aminoalkohol	in g	Angewandte Aminosäure	in g
3-Aminopropanol-(1)	0,19	β-Alanin	0,30
N-Methylcolamin	0,20	Sarkosin	0,28
N-Äthylcolamin	0,32	N-Acetylglycin	0,50
N-Phenylcolamin	0,49	N-Phenylglycin	0,60

Beim Einbringen der Aminosäure in die Lösung von LAH in THF tritt in exothermer Reaktion in dem Maße, als die Aminosäure in Lösung geht, eine mehr oder weniger lebhafte Wasserstoffentwicklung ein diese bekannte Umsetzung von Verbindungen mit aktiven H-Atomen kann zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes herangezogen werden[2] Freie, nicht substituierte Aminosäuren enthalten naturgemäß wenigstens drei aktive Wasserstoffatome, die mit dem Lithiumaluminiumhydrid analog wie mit einer *Grignard*schen Verbindung unter Bildung von Metallverbindungen reagieren; maßgebend für die Reduktion der freien Aminosäuren mit LAH ist nun eine — wenn auch geringe — Löslichkeit dieser Umsetzungsprodukte in dem Lösungsmittel.

Auf Grund unserer Erfahrungen glauben wir uns zu dem Schluß berechtigt, daß alle α-Aminosäuren, die außer einer Carboxyl- und einer Aminogruppe keine weiteren funktionellen Gruppen mit aktiven H-Atomen besitzen, nach der von uns angegebenen Methode reduziert werden können. Eine Ausnahme bildet nur die einfachste Aminosäure nämlich das Glycin. Das Glycin reagiert beim Eintragen in die Lösung von LAH in THF kaum; erst nach mehrstündigem Kochen geht das als schwerer weißer Bodensatz deutlich erkennbare Glycin in die graue flockige Metallverbindung über; eine weitere Umsetzung, das heißt Reduktion zum Colamin erfolgt nicht. Beim Zersetzen der Metallver

[2] *J. A. Krynitsky, J. E. Johnson* und *H. W. Carhart*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 486 (1948). — *H. Lieb* und *W. Schöniger*, Mikrochem. **35**, 400 (1950

Ausbeute %	Erhitzungsdauer Stdn.	Torr/Sdp.	Derivate	
			Schmp.	Analysendaten Ber. Gef.
75	5	10/85—90°	Saures Oxalat: $C_3H_9ON \cdot C_2H_2O_4$	
			aus Alkohol Blättchen 104—105°	N 8,48 N 8,48
84	3	10/75—80°	Pikrat	
			Nadeln aus Alkohol 148—149°	Lit.-Schmp. 148—150°
84	2	10/90—95°	Pikrat	
			aus Alkohol 125—126°	Lit-Schmp. 125—127°
89	1	0,1/120°	Pikrat: $C_8H_{11}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$	
			aus Alkohol 125—126°	N 15,30 N 15,44

bindung wird — wie wir papierchromatographisch festgestellt haben — das Glycin nahezu quantitativ zurückgebildet.

Anders als das Glycin verhalten sich seine N-substituierten Derivate, aus denen ohne Schwierigkeiten die entsprechenden substituierten Colamine erhalten werden. Aus N-Acetylglycin bildet sich erwartungsgemäß das N-Äthyl-colamin.

Der Anwendungsbereich der Methode ist jedoch nicht nur auf α-Aminosäuren beschränkt; wir haben auch das β-Alanin untersucht und festgestellt, daß es wie das α-Alanin wohl eine längere Reaktionszeit als die höheren Aminosäuren zur Reduktion benötigt, ansonst jedoch in guter Ausbeute zum 3-Aminopropanol-(1) reduziert wird.

Für solche Aminosäuren, die außer einer Carboxyl- und einer Aminogruppe noch weitere funktionelle Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen enthalten, muß die von uns angegebene Methode in jedem speziellen Falle hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit überprüft werden. So ließen sich unter den von uns im allgemeinen angewandten Bedingungen aus Tyrosin, Lysin, Histidin und Glutaminsäure nicht die entsprechenden Aminoalkohole gewinnen.

Experimenteller Teil.

Die feingepulverten Aminosäuren wurden zu einer Lösung von LAH in THF unter Kühlung in kleinen Portionen zugegeben und danach unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wurde gekühlt und die

Alkoholate mit Wasser zersetzt; eine genaue Arbeitsvorschrift wurde bereits in der ersten Mitteilung gegeben.

Zur Reinigung wurden die Aminoalkohole aus einem Kugelrohr im Vak. destilliert; die angegebenen Siedetemperaturen sind die Luftbadtemperaturen. Die Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt und sind korrigiert.

Die Verbindungen mit einer primären Aminogruppe wurden nach der Bestimmungsmethode von *G. Kainz*[3] analysiert.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

[3] Mikrochim. Acta (Wien), im Druck.

Kinetik der Polypeptidbildung aus d,l-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid.

Von

J. W. Breitenbach und **K. Allinger.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

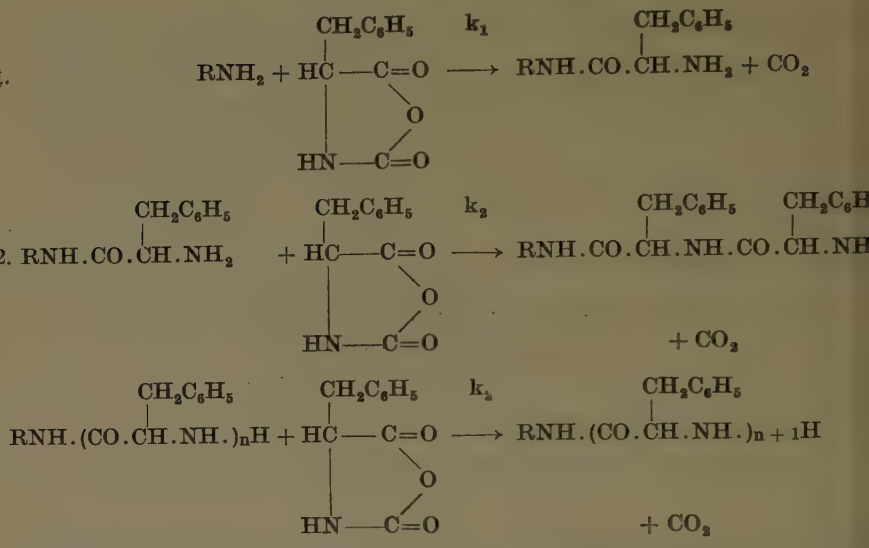
Eingelangt am 17. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Es wird die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung aus d,l-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid unter dem Einfluß von N-Äthylglycindiäthylamid und p-Chloranilin in Nitrobenzol- und Benzollösung gemessen. Das Kohlendioxyd wird nach Absorption in Natronlauge durch Leitfähigkeitsmessung quantitativ bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten für Start- und Wachstumsreaktion der Polypeptidbildung werden angegeben. An einigen der erhaltenen Polypeptide werden Endgruppenbestimmungen ausgeführt und ein Vergleich mit dem kinetisch zu erwartenden Endgruppengehalt durchgeführt.

Einleitung.

Von *Breitenbach* und *Richter*[1] wurden kinetische Versuche über die ildung hochmolekularer Polypeptide aus Phenylalanin-N-carbonsäure-nhydrid und Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid angestellt. Diese Versuche urden in Nitrobenzol- und Benzollösung ohne sonstige wirksame Zusätze usgeführt. Die Ergebnisse zeigten aber doch, daß auch in diesem Falle e Reaktion wahrscheinlich durch zufällig anwesende Substanzen ein-eleitet wird, die imstande sind, mit der Anhydridgruppierung zu reagieren nd das Anhydrid in einen Aminokörper überzuführen. Als solche tartsubstanzen kommen vor allem Amino- oder Hydroxylverbindungen Frage. Formuliert für Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid und ein min R—NH_2 laufen also folgende Reaktionen ab[2]:

[1] *J. W. Breitenbach* und *F. Richter*, Makromol. Chem. 4, 262 (1950).
[2] *R. B. Woodward* und *C. H. Schramm*, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1551 947).



Wenn man die Geschwindigkeit der Elementarreaktionen 2 als unabhängig vom Polymerisationsgrad n des Peptids ansieht, so sind die beiden Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_1 und k_2 für den Umsatz des Anhydrids maßgebend. Aus der Messung der Geschwindigkeit des Anhydridumsatzes ist es daher durch eine kinetische Analyse möglich, diese Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen und zu sehen, ob der angenommene Mechanismus zutrifft.

Um definierte Geschwindigkeitsverhältnisse zu haben, ist es notwendig, nicht nur mit definierten Anhydridkonzentrationen, sondern auch mit solchen eines bestimmten Starters zu arbeiten.

Von den beiden in der ersten Arbeit untersuchten Stoffen wurde d,l-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid weiter bearbeitet. Über das kinetische Verhalten des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids liegt schon eine Veröffentlichung von *Waley* und *Watson*[3] vor.

Die früher angewendete manometrische Methode erwies sich für die kinetischen Versuche als zu ungenau. Zur Geschwindigkeitsmessung wurde das abgespaltene Kohlendioxyd durch einen Stickstoffstrom aus der Reaktionslösung entfernt, in Natronlauge absorbiert und die absorbierte Menge aus der Änderung der *Leitfähigkeit* bestimmt.

Substanzen.

d,l-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid wurde nach der *Fuchs*schen Methode[4], entsprechend der Vorschrift von *Farthing* und *Reynolds*[5] dar-

[3] *S. G. Waley* und *J. Watson*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **199**, 499 (1949).
[4] *F. Fuchs*, Chem. Ber. **55**, 2943 (1922).
[5] *A. C. Farthing* und *R. J. W. Reynolds*, Nature **165**, 647 (1950).

gestellt[6]. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Essigester-Petroläther, Schmp. 127° (Zers.) wurde es in kleinen Portionen im Hochvak. eingeschmolzen und so aufbewahrt. Es zeigte auch nach Monaten noch keinerlei Veränderungen, auch nicht im Verhalten bei den kinetischen Versuchen. Insbesondere blieb in den Einschmelzröhrchen das Hochvak. aufrecht, ein Zeichen, daß keine Polymerisation eingetreten ist.

Als Starter wurden N-Äthylglycindiäthylamid[7], $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, und p-Chloranilin verwendet. Ersteres wurde unter Luftabschluß und Kühlung aufbewahrt. Sdp.$_{20}$ 113 bis 115°. Seine Reinheit wurde durch potentiometrische Titration überprüft. Dabei wurde die basische Dissoziationskonstante bei 26° zu $6 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Das trockene p-Chloranilin wurde durch Sublimation im Vak. gereinigt. Schmp. 70°.

Als Lösungsmittel wurden verwendet: Nitrobenzol, das über festem KOH einige Stdn. erhitzt und im Vak. destilliert wurde; p. A. Benzol, über Na aufbewahrt. Brechungsindex des Nitrobenzols: $n_{5460}^{20} = 1{,}55842$.

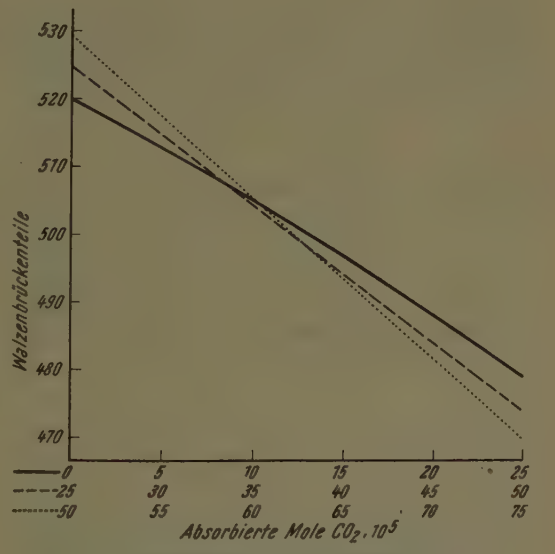


Abb. 1. Eichkurven für die CO_2-Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessung.

Versuchsmethodik.

Das bei der Bildung der Polypeptide abgespaltene CO_2 wurde, wie erwähnt, durch einen inerten Gasstrom (hochgereinigter Stickstoff) aus dem Reaktionsgefäß in eine mit verd. Natronlauge gefüllte Leitfähigkeitszelle nach *Waugh*[8] gespült und dort absorbiert. Aus dem Widerstand in einem bestimmten Zeitpunkt ließ sich das bis dahin entwickelte Gas bestimmen.

Die Leitfähigkeit wurde mit einer *Kohlrausch*-Brücke gemessen. Als Nullanzeigegerät diente ein Verstärkerröhrenvoltmeter für 50 Hz Wechselstrom mit Nullpunktsanzeige durch ein Mikroamperemeter. Unter den gewählten Versuchsbedingungen (zirka 0,1 g Anhydrid Einwaage und 50 ccm 0,03876 n Natronlauge mit 1 Vol.-% n Butanol als Zellenfüllung) gestattete diese Anordnung den jeweiligen Umsatz auf $1‰$ genau zu bestimmen.

---

[6] Wir danken Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* herzlich für die Überlassung des für die Synthese benötigten Phosgens.

[7] Das N-Äthylglycindiäthylamid wurde uns von Herrn Dr. *E. Kvasnicka* überlassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken.

[8] *J. G. Waugh*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 9, 96 (1937).

Eine genaue Beschreibung der Versuchsmethodik findet sich in der Dissertation von *K. Allinger*[9].

Die Eichung der Anordnung erfolgte in der Weise, daß in den Zersetzungskolben eine schwefelsaure Natriumoxalatlösung gebracht und gemessene Mengen einer gestellten Kaliumpermanganatlösung zugesetzt wurden; das entwickelte CO_2 wurde ebenso wie bei den Polymerisationsversuchen durch einen Stickstoffstrom in das Leitfähigkeitsgefäß übergetrieben. Es wird so für eine bestimmte Laugenfüllung der Zelle eine direkte Beziehung zwischen Widerstand und entwickelten Molen CO_2 erhalten.

Um immer im Gebiete optimaler Meßgenauigkeit zu bleiben, wurde mit drei verschiedenen Vergleichswiderständen gearbeitet; in Abb. 1 sind die drei Eichkurven wiedergegeben. Die Walzenbrücke war in 1000 Teile geteilt, die Vergleichswiderstände waren für 0 bis $25 \cdot 10^{-5}$ Mole 50, für $25 \cdot 10^{-5}$ bis $50 \cdot 10^{-5}$ Mole 60 und für $50 \cdot 10^{-5}$ bis $75 \cdot 10^{-5}$ Mole 75 Ohm.

Tabelle 1. Polymerisation des d,l-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrids (NCA) in Nitrobenzollösung.

Starter: N-Äthylglycin-diäthylamid.

a) Bei 30° C.

Versuch					
N 1			N 2		
Konzentration des Anhydrids Mol/l	$38{,}9 \cdot 10^{-3}$		$38{,}74 \cdot 10^{-3}$		
Konzentration des Starters Mol/l	$0{,}783 \cdot 10^{-3}$		$3{,}27 \cdot 10^{-3}$		
Gesamtmenge des Anhydrids Mole	$50{,}57 \cdot 10^{-5}$		$50{,}37 \cdot 10^{-5}$		
Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA	Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA
0,167	1,2	2,4	0,417	8,9	17,7
0,333	2,0	4,0	0,5	10,4	20,6
0,5	2,9	5,8	0,75	13,3	26,4
1,0	5,1	10,1	1,0	16,15	32,1
1,5	7,0	13,9	2,5	30,0	59,6
2,0	8,5	16,9	3,0	32,4	64,4
3,5	13,4	26,6	3,5	34,9	69,4
5,5	19,3	38,3	4,0	36,85	73,2
19,5	40,6	80,4	4,5	38,5	76,5
21,0	41,65	82,5	11,5	46,1	91,6
22,0	42,4	83,6	21,0	46,55	92,5
68,5	48,3	95,7			
72,0	48,35	95,8			

[9] *K. Allinger*, Dissertation Universität Wien (1953).

Versuch					
N 3			N 4		
Konzentration des Anhydrids Mol/l	$32{,}98 \cdot 10^{-3}$		$37{,}86 \cdot 10^{-3}$		
Konzentration des Starters Mol/l	$9{,}72 \cdot 10^{-3}$		$0{,}5477 \cdot 10^{-3}$		
Gesamtmenge des Anhydrids Mole	$49{,}47 \cdot 10^{-5}$		$49{,}21 \cdot 10^{-5}$		
Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA	Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA
0,167	15,0	30,3	0,333	1,0	2,0
0,333	21,8	44,0	1,0	2,55	5,2
0,500	26,3	53,1	2,0	5,0	10,2
0,667	29,5	59,6	4,0	9,5	19,3
0,833	31,8	64,2	6,0	13,9	28,3
1,0	33,8	68,2	18,0	32,5	66,1
1,5	37,7	76,1	21,5	35,7	72,8
2,0	39,9	80,6	68,0	47,6	97,0
3,0	41,35	83,5	70,0	47,8	97,4
4,0	41,75	84,3	72,0	47,8	97,4
			75,5	47,86	97,5
			91,0	48,3	98,2

Ergebnisse und Diskussion.

Versuche mit N-Äthylglycindiäthylamid in Nitrobenzol.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen der CO_2-Abspaltung aus Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid in Nitrobenzollösung bei Zusatz von N-Äthylglycindiäthylamid zusammengestellt.

Lediglich in einem Falle (N 4) wurde eine CO_2-Menge erhalten, die einer fast völligen Umsetzung des Anhydrids nach den Reaktionen 1 und 2 entspricht. Wenn auch in einigen Fällen bei längerer Versuchsdauer eine merklich größere CO_2-Entwicklung zu erhalten gewesen wäre, so sieht man doch, daß immer im späteren Teil der Reaktion eine abnorme Verlangsamung eintritt, wenn auch niemals ein völliger Stillstand zweifelsfrei beobachtet wurde. Zur Erklärung dieses Verhaltens könnte man annehmen, daß ein Teil des Anhydrids ohne CO_2-Abspaltung reagiert, etwa durch Umwandlung in ein Hydantoinderivat, wie das von *Wessely* und *John*[10] bei der Zersetzung des Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrids mit Pyridin nachgewiesen wurde. Als mögliche Ursache für diese Umwandlung und damit die unvollständige Kohlendioxydabspaltung wurde dort schon eine teilweise Umlagerung des Anhydrids in das isomere Isocyanat diskutiert. Schon der Umstand, daß es nicht zu einem völligen

[10] *F. Wessely* und *M. John*, Z. physiol. Chem. **170**, 38 (1927).

Reaktionsstillstand kommt, macht aber das Auftreten solcher Nebenreaktionen in dem erforderlichen Ausmaß in unserem Falle unwahrscheinlich. Die Verlangsamung der Reaktion ist wahrscheinlich auf eine geringere Reaktionsfähigkeit der Peptide bei fortschreitender Reaktion zurückzuführen (vgl. S. 1117).

Die Versuche N 6, N 7 und N 8 zeigen, daß bei Änderung der Anhydridkonzentration auf das Vierfache bei konstant gehaltener Starterkonzentration der prozentuelle Umsatz am Anfang praktisch konstant

b) Bei 50° C.

Versuch					
N 5			N 6		
Konzentration des Anhydrids Mol/l	$38{,}93 \cdot 10^{-3}$			$39{,}95 \cdot 10^{-3}$	
Konzentration des Starters Mol/l	$0{,}5477 \cdot 10^{-3}$			$3{,}668 \cdot 10^{-3}$	
Gesamtmenge des Anhydrids Mole	$50{,}62 \cdot 10^{-5}$			$51{,}94 \cdot 10^{-5}$	
Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA	Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA
0,167	1,5	3,0	0,167	6,95	13,3
0,333	2,6	5,2	0,333	12,2	23,4
0,500	3,7	7,3	0,500	17,4	33,4
0,667	4,6	9,1	0,667	21,6	41,6
0,833	5,5	10,9	0,833	24,4	46,8
1,00	6,45	12,8	1,00	27,7	53,2
1,25	7,8	14,5	1,25	31,05	59,5
1,50	9,1	18,0	1,50	34,2	65,7
1,75	10,35	20,5	1,75	36,6	70,3
2,00	11,6	23,0	2,00	38,6	74,1
2,25	12,8	25,4	2,50	41,4	79,5
2,50	14,0	27,7	3,00	43,05	82,7
4,00	21,2	42,0	3,50	44,05	84,6
4,25	22,4	44,4	4,00	44,7	85,8
4,50	23,6	46,7	4,667	45,2	86,8
5,00	25,1	49,7			
5,5	26,9	53,3			
6,0	28,6	56,6			
6,5	30,0	59,4			
7,0	31,4	62,2			
8,0	33,85	67,0			
9,0	35,8	70,9			
10,0	37,4	74,1			
24,0	46,0	91,1			
28,0	46,4	91,9			
34,0	46,9	92,9			

Versuch					
N 7			N 8		
Konzentration des Anhydrids Mol/l	$19{,}59 \cdot 10^{-3}$			$84{,}73 \cdot 10^{-3}$	
Konzentration des Starters Mol/l	$3{,}668 \cdot 10^{-3}$			$3{,}643 \cdot 10^{-3}$	
Gesamtmenge des Anhydrids Mole	$50{,}94 \cdot 10^{-5}$			$50{,}84 \cdot 10^{-5}$	
Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA	Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA
0,083	3,8	7,5	0,167	6,5	12,8
0,167	6,8	13,4	0,333	12,4	24,4
0,333	11,8	23,2	0,500	17,8	35,1
0,500	16,05	31,6	0,667	21,5	42,4
0,667	19,0	37,4	0,833	25,65	50,5
0,833	22,2	43,7	1,00	28,4	55,9
1,00	25,4	50,0	1,25	32,75	64,5
1,25	28,5	56,1	1,50	35,6	70,1
1,50	30,15	59,4	1,75	38,5	75,8
2,0	34,7	68,3	2,0	40,05	78,9
2,5	37,7	74,2	2,5	42,4	83,5
3,0	39,4	77,6	3,0	43,5	85,7
3,5	40,35	79,5	3,5	44,0	86,7
4,0	41,0	80,7	4,0	44,2	87,1
20,0	43,1	84,6	18,5	44,9	88,4

bleibt; die Reaktion ist daher in bezug auf das Anhydrid von erster Ordnung. Im späteren Verlaufe tritt eine kleine Abweichung auf; es ist für die Konzentration des Anhydrids c die Halbwertszeit:

$c = 0{,}0196$ Mol/l ..... 1 Std.,
$0{,}0400$ „ ..... 0,92 Stdn.,
$0{,}0847$ „ ..... 0,83 „ .

Diese kleinen Abweichungen führen wir auch auf sekundäre Störungen des Verlaufes nach erster Ordnung zurück.

Ein Vergleich von Versuch N 5 und N 6 zeigt, daß bei einer Erhöhung der Starterkonzentration auf das 6,7fache die Reaktionsdauer, nach der ein gleicher Umsatz erreicht ist, auch auf 1/6,7 abnimmt, was auch erste Ordnung in bezug auf die Starterkonzentration bedeutet.

In Abb. 2 ist der Reaktionsverlauf logarithmisch dargestellt. Man sieht (Versuche N 5, N 6 und N 8), daß der Reaktionsverlauf über einen großen Teil des Umsatzes der ersten Ordnung gehorcht; erst im späteren Verlaufe tritt die schon erwähnte Verlangsamung ein.

Kinetik: Nach dem oben angegebenen Reaktionsmechanismus setzt sich der gemessene Anhydridumsatz aus zwei Reaktionsgeschwindigkeiten zusammen[11]:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot c_S + k_2 \cdot c_A \cdot (c_{So} - c_S),$$

(c_A = Konzentration des Anhydrids, c_S = Konzentration des Starters, c_{So} = Anfangskonzentration des Starters, c_{Ao} = Anfangskonzentration des Anhydrids), daneben gilt noch für c_S

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot c_S.$$

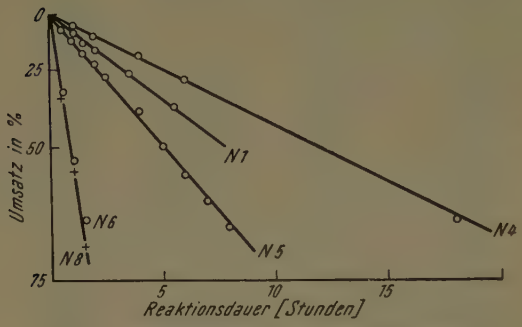


Abb. 2. Reaktionsverlauf nach erster Ordnung.

Ein strenger Verlauf nach erster Ordnung ergibt sich aus diesem Ansatz nur, wenn

$$k_1 = k_2.$$

Die Versuchsergebnisse zeigen daher, daß sich bei Start mit N-Äthylglycindiäthylamid k_1 und k_2 zumindest nicht größenordnungsmäßig voneinander unterscheiden. Eine einfache Integration der Differentialgleichung zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit von c_A ist nicht möglich, wohl aber erhält man eine einfache Integralbeziehung zwischen c_A und c_S von der Form

$$\frac{c_{Ao}}{c_{So}} \cdot \left(1 - \frac{c_A}{c_{Ao}}\right) = \frac{k_2}{k_1} \cdot \ln \frac{c_{So}}{c_S} - \left(\frac{k_2}{k_1} - 1\right) \cdot \left(1 - \frac{c_S}{c_{So}}\right),$$

$$\frac{c_A}{c_{Ao}} = 1 - \frac{c_{So}}{c_{Ao}} \cdot \left[\frac{k_2}{k_1} \cdot \ln \frac{c_{So}}{c_S} - \left(\frac{k_2}{k_1} - 1\right) \cdot \left(1 - \frac{c_S}{c_{So}}\right)\right],$$

für $k_1 = k_2$

$$\frac{c_A}{c_{Ao}} = 1 - \frac{c_{So}}{c_{Ao}} \cdot \ln \frac{c_{So}}{c_S}.$$

Nach dieser Beziehung ist für $k_1 = k_2$ 90% Starterumsatz schon erreicht für einen Anhydridumsatz bei N 5 von 3,2%, bei N 8 von 10% und bei N 6 von 21%. Ist k_2 kleiner als k_1, dann werden die Zahlen für den Anhydridumsatz noch kleiner, im umgekehrten Falle größer, z. B. für $k_2/k_1 = 2$ bei Versuch N 8 16% anstatt 10%. Für den größten Teil des bei diesen Versuchen beobachteten Verlaufes erster Ordnung

[11] *S. G. Waley* und *J. Watson*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2299 (1948).

ist daher die Konzentration des freien Starters klein gegen die Konzentration der wachsenden Peptidketten und man kann die gemessene Geschwindigkeitskonstante mit der der Wachstumsreaktion der Polypeptidkette gleichsetzen. Ihr Wert ergibt sich aus den Versuchen N 5 und N 6 im Mittel zu 226. Bei Versuch N 7, mit dem größten Verhältnis c_{So}/c_{Ao}, ist die Geschwindigkeit am Anfang größer, als es diesem Wert der Geschwindigkeitskonstante entspricht. Das spricht dafür, daß k_1 größer ist als k_2, da ja ein meßbarer Einfluß eines solchen Größenunterschiedes am ehesten bei dem größten Verhältnis c_{So}/c_{Ao} sich bemerkbar machen muß. Der Effekt ist aber zu klein, um daraus quantitative Schlüsse auf k_1 zu ziehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird hier bei hohen Starterkonzentrationen schon zu groß; wir haben daher bei einer niedrigeren Temperatur einen entsprechenden Versuch ausgeführt.

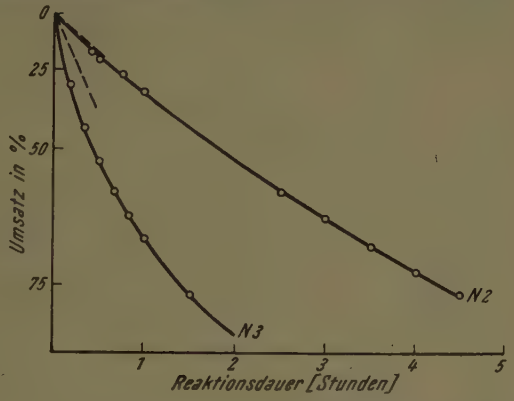


Abb. 3. Abweichung von der ersten Ordnung bei großem Starter-Anhydridverhältnis.

Betrachten wir bei 30° zunächst die Versuche N 1 und N 4 mit kleinem Molverhältnis Starter zu Anhydrid (Abb. 2). Sie verlaufen ebenfalls bis mindestens 70% Umsatz nach erster Ordnung und gestatten daher, die Geschwindigkeitskonstante k_2 zu berechnen; es werden die Werte 109 und 115, im Mittel 112, erhalten.

Bei einem Starter-Anhydridverhältnis von etwa 0,1 (Versuch N 2) ist am Anfang schon eine etwas größere Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden; beim Wert 0,3 (Versuch N 3) ist die Geschwindigkeitserhöhung so deutlich (Abb. 3), daß man versuchen kann, daraus zu einer Abschätzung von k_1 zu gelangen. Die Reaktion verläuft allerdings auch hier schon so rasch, daß der erste gemessene Umsatz (nach 10 Min. Reaktionsdauer) schon 30% beträgt. Diese Geschwindigkeit läßt sich mit k_2/k_1 etwa 0,5 quantitativ wiedergeben. Das bedeutet, daß bei 30° die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Starter und Anhydrid etwa doppelt so groß ist als zwischen wachsender Kette und Anhydrid. Die Werte für k_2 bei 30 und 50° entsprechen der *Arrhenius*-Gleichung

$$k_2 = 2{,}97 \cdot 10^3 \cdot e^{-6940/RT} \text{ Lit. Mol}^{-1} \cdot \text{sec.}^{-1}.$$

Versuche in Benzollösung.

Mit dem gleichen Starter wurden auch einige Versuche bei 30° in Benzollösung angestellt (Abb. 4). Aus verschiedenen Ursachen (besonders die größere Flüchtigkeit des Benzols ist für unsere Meßmethode ungünstig) haben diese Versuche nicht die gleiche Genauigkeit wie die in Nitrobenzol.

Auch hier kommt es bei höheren Umsätzen immer zu einer starken Verlangsamung der Reaktion, so daß niemals eine 100%ige CO_2-Abspaltung beobachtet wurde. Auch sonst sind die Verhältnisse den in Nitrobenzol angetroffenen im allgemeinen recht ähnlich, wenn auch die Streuungen größer sind. Versuch B 3 und B 4 geben für k_2 die Werte 109 und 152. Trotz der offensichtlichen Ungenauigkeit kann man wohl schließen, daß auch quantitativ ziemliche Übereinstimmung mit den Versuchen in Nitrobenzol besteht. Versuche mit einem großen Starter-Anhydridverhältnis (Versuche B 1 und B 5) zeigen allerdings hier keine wesentliche Erhöhung der Anfangsgeschwindigkeit, so daß vielleicht k_2/k_1 näher bei eins liegt.

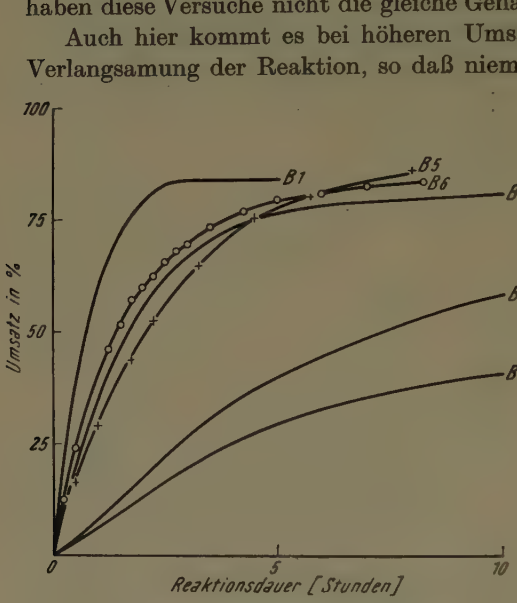


Abb. 4. Polpyeptidbildung in Benzollösung.

Vers. Nr.	Konzentration des Anhydrids	Konzentration des Starters
B 1	$16{,}45 \cdot 10^{-3}$ Mol/l	$6{,}99 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
B 2	$17{,}23 \cdot 10^{-3}$ „	$2{,}795 \cdot 10^{-3}$ „
B 3	$18{,}37 \cdot 10^{-3}$ „	$0{,}932 \cdot 10^{-3}$ „
B 4	$17{,}50 \cdot 10^{-3}$ „	$0{,}466 \cdot 10^{-3}$ „
B 5	$10{,}47 \cdot 10^{-3}$ „	$2{,}886 \cdot 10^{-3}$ „
B 6	$30{,}62 \cdot 10^{-3}$ „	$2{,}886 \cdot 10^{-3}$ „

Versuche mit p-Chloranilin in Nitrobenzol.

Ein charakteristisch andersartiges Verhalten der Umsatzgeschwindigkeit, nämlich eine autokatalytische Geschwindigkeitszunahme bei niedrigen Umsätzen, ist zu erwarten, sobald k_1 klein gegen k_2 wird[12]. Das ist der Fall bei Systemen, denen keine besondere Startsubstanz zugesetzt wurde und bei denen wahrscheinlich geringe Wassermengen, die dem hygroskopischen Anhydrid anhaften, die Rolle des Starters übernehmen. Um an einem definierten Starter dieses Verhalten einwandfrei messen zu können, ist es notwendig, eine Substanz zu verwenden, deren k_1

[12] Vgl. *H. Dostal* und *H. Mark*, Z. physikal. Chem., Abt. B **29**, 299 (1935).

zwar klein gegen k_2, aber doch groß gegen die Geschwindigkeitskonstante des Wassers ist, um von unvermeidlichen Wasserspuren möglichst wenig gestört zu werden. Nimmt man die Basizität der Substanzen als ein ungefähres Maß für ihre kinetische Wirksamkeit, dann ist es wahrscheinlich, daß aromatische Amine etwa geeignete Startgeschwindigkeiten hervorrufen werden; wir haben daher p-Chloranilin verwendet, das dieser Erwartung voll entsprochen hat (Tabelle 2).

Kinetik: Eine einfache Auswertung der Versuche mit p-Chloranilin ist möglich unter der Annahme, daß die Starterkonzentration während der Versuchsdauer praktisch konstant bleibt und der durch Reaktion 1 bewirkte Anhydridumsatz neben dem nach Reaktion 2 vernachlässigt werden kann. Aus den Ansätzen

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 \cdot c_A \cdot \cdot (c_{So} - c_S),$$

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot c_{So}$$

folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit v vom Beginn an zunimmt und nach einem Umsatz von ein Drittel des Anhydrids einen Maximalwert v_{max} (in der Zeiteinheit umgesetzte Bruchteile) erreicht, der gegeben ist durch

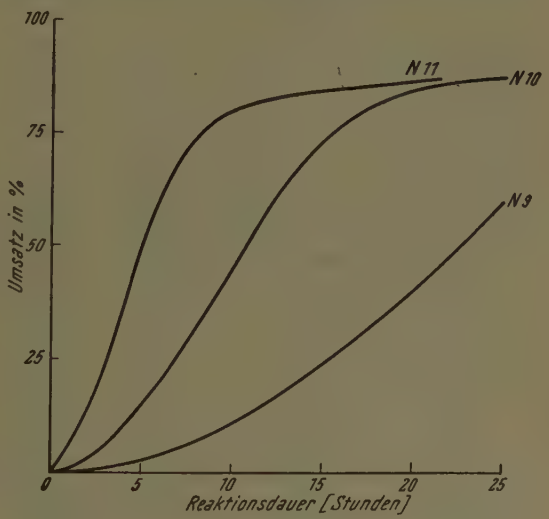


Abb. 5. Reaktionsstart mit p-Chloranilin im Nitrobenzol bei 50° C.

$$v^2_{max} = \frac{8}{27} \cdot c_{Ao} \cdot c_{So} \cdot k_1 \cdot k_2.$$

Die Lage der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit stimmt bei den Versuchen N 9, N 10 und N 11 mit der theoretisch geforderten überein (Abb. 5), ein Beweis, daß die gemachte Voraussetzung, geringer Starterumsatz, zutrifft. Zur Berechnung von $k_1 \cdot k_2$ aus der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit soll Versuch N 11 mit der höchsten Starterkonzentration herangezogen werden, da hier die Gefahr der Verfälschung durch störende Verunreinigungen am geringsten ist. Die Maximalgeschwindigkeit beträgt 13,5%/Std. und damit ist

$$k_1 \cdot k_2 = 8.$$

Mit dem oben erhaltenen Wert für k_2 ist dann

$$k_1 = 0{,}036$$

und

$$k_2/k_1 = 6000.$$

Tabelle 2. Polymerisation des d,l-Phenylalanin-N-carbonsäure-anhydrids (NCA) in Nitrobenzollösung bei 50° C. Starter: p-Chloranilin.

Versuch					
N 9			N 10		
Konzentration des Anhydrids Mol/l	$38{,}5 \cdot 10^{-3}$		$39{,}67 \cdot 10^{-3}$		
Konzentration des Starters Mol/l	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$		$38{,}09 \cdot 10^{-3}$		
Gesamtmenge des Anhydrids Mole	$50{,}05 \cdot 10^{-5}$		$51{,}57 \cdot 10^{-5}$		
Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA	Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA
2,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0
3,0	0,2	0,4	1,0	0,3	0,6
3,5	0,45	0,9	1,5	0,65	1,25
4,0	0,7	1,4	2,0	1,3	2,5
4,5	0,95	1,9	2,5	2,1	4,0
5,5	1,45	2,9	3,0	3,2	6,2
6,5	2,1	4,2	4,25	5,9	11,5
8,5	3,75	7,5	4,5	6,3	12,2
9,5	4,5	9,0	5,0	7,5	14,6
22,5	25,0	50,0	5,5	8,9	17,3
23,5	27,1	54,2	6,5	11,4	22,2
24,5	29,0	58,0	7,0	12,8	24,9
25,5	30,6	61,2	7,5	14,7	28,5
27,0	33,15	66,3	8,0	16,2	31,4
28,5	35,15	70,3	8,5	18,2	35,3
30,0	37,0	74,0	9,0	19,8	38,4
33,2	40,1	80,2	9,5	21,5	41,8
47,0	46,0	92,0	10,5	25,0	48,5
124,0	46,6	93,2	11,5	28,4	55,1
195,0	47,0	94,0	12,5	32,0	62,1
			23,5	45,0	87,3
			24,0	45,0	87,3
			26,5	45,2	87,65
			33,0	45,3	87,8
			48,0	45,3	87,8

Versuch N 10, bei dem die Konzentration des p-Chloranilins nur ein Fünftel der von Versuch N 11 beträgt, liefert ziemlich übereinstimmende Werte, nämlich

$$k_1 \cdot k_2 = 9{,}7,$$

$$k_1 = 0{,}043,$$

$$k_2/k_1 = 5300.$$

Bei Versuch Nr. 9 mit $^1/_{50}$ der Starterkonzentration von Versuch N 11 ist allerdings die Abweichung beträchtlich. Es würde sich ein $k_1 = 0{,}16$ ergeben; wahrscheinlich ist diese zu große Geschwindigkeit durch geringe Mengen von Verunreinigungen bedingt.

Einige orientierende Versuche mit p-Chloranilin in Benzollösung zeigten dort prinzipiell gleichartige Verhältnisse.

Durch den experimentellen Nachweis, daß je nach der chemischen Natur des Starters ein ganz verschiedenartiger Reaktionsverlauf zu erreichen ist, hat der eingangs diskutierte Reaktionsmechanismus eine wichtige Stütze erhalten; insbesondere sind wohl die mit p-Chloranilin erhaltenen autokatalytischen Reaktionsverläufe in dieser Hinsicht überzeugend. Die früher ohne besonderen Starterzusatz erhaltenen Ergebnisse lassen sich offenbar alle als Startwirkungen von Wasserspuren deuten, da ja niemals eine Berührung des Anhydrids mit der Luftfeuchtigkeit (bei der Einwaage usw.) völlig vermieden wurde.

Versuch N 11

Konzentration des Anhydrids Mol/l..... $39{,}71 \cdot 10^{-3}$
Konzentration des Starters Mol/l..... $193{,}4 \cdot 10^{-3}$
Gesamtmenge des Anhydrids Mole ..... $51{,}62 \cdot 10^{-5}$

Reaktionsdauer Stdn.	Entwickelte Mole $CO_2 \cdot 10^5$	Umsatz % d. NCA
0,5	1,5	2,9
1,0	3,5	6,8
1,5	5,3	10,3
2,0	7,1	13,8
2,5	10,3	20,0
3,0	13,5	26,2
3,5	16,0	31,1
4,0	19,5	37,8
4,5	22,7	44,0
5,0	25,5	49,5
5,5	28,4	55,1
6,0	31,2	60,6
6,5	33,5	65,0
7,0	35,25	68,4
7,5	36,8	71,4
8,0	38,25	75,1
8,5	39,5	76,6
21,5	45,0	87,2

Endgruppen und mittlerer Polymerisationsgrad.

Nach dem diskutierten Reaktionsmechanismus sollte beim Start mit N-Äthylglycindiäthylamid, das ja praktisch vollständig umgesetzt wird, der mittlere Polymerisationsgrad der am Ende der Reaktion vorhandenen Polypeptide gleich dem Molverhältnis Anhydrid zu Starter sein. Da bei der Reaktion die sekundäre Aminogruppe des Starters verschwindet und dafür eine primäre Aminogruppe an der Polypeptid-

kette entsteht, kann eine Endgruppenbestimmung nach *van Slyke* durchgeführt werden[13].

Die experimentell ermittelten Amino-Stickstoffwerte zeigen die erwartete Abhängigkeit vom Anhydrid-Starterverhältnis, allerdings liegen sie durchwegs etwas höher als berechnet. Für diese Differenz besteht eine plausible Erklärungsmöglichkeit, wenn man bedenkt, daß in keinem Fall eine vollständige Umsetzung des Anhydrids beobachtet wurde und daher ein mit dem Polymeren ausgefälltes Anhydrid die Quelle für den zusätzlichen Aminostickstoff sein kann. Es ergibt damit auch die Endgruppenbestimmung keinen Widerspruch zu dem angenommenen Reaktionsmechanismus.

Tabelle 3. Endgruppenbestimmung nach *van Slyke*.

Versuch	Molverhältnis Anhydrid/Starter	Anhydrid-umsatz %	Aminostickstoff (primär)	
			ber.	gef.
N 5	71,2	93,1	0,14	0,20
N 1	49,7	95,5	0,20	0,28
B 3	19,7	79,5	0,57	0,99
N 6	10,9	88,0	0,89	1,29
N 3	3,4	84,7	2,41	2,97

Es erscheint daher auch gerechtfertigt, für die Endprodukte der mit p-Chloranilin angeregten Polypeptidbildung aus den kinetischen Größen mittlere Molgewichte zu berechnen. Nach den kinetischen Ansätzen von S. 1113 ist dieser mittlere Polymerisationsgrad $\overline{P}$:

$$\overline{P} = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{c_{Ao} - c_A}{c_{So}}} .$$

Das ergibt für N 9 $\overline{P} = 82$, für N 10 $\overline{P} = 48$ und für N 11 $\overline{P} = 23$.

Bemerkenswert ist der Endgruppengehalt, der an einem Phenylalaninpolypeptid ermittelt wurde, das durch Polymerisation in Benzollösung ohne Starterzusatz bei 70° durch 14 Stdn. erhalten wurde. Das Anhydrid wurde hier vor der Polymerisation im Hochvak. getrocknet und dann Benzol über Natrium im Hochvak. dazu destilliert. Trotzdem enthielt das Polypeptid 0,14% Aminostickstoff, was als Endgruppe gerechnet, einem mittleren Molgewicht von 9800 entspricht, wobei es nach den Ergebnissen der gestarteten Polymerisation möglich erscheint, daß das mittlere Molgewicht in Wirklichkeit etwa um höchstens 40% höher liegt.

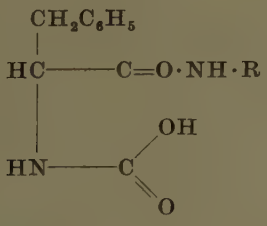
Dieses Polypeptid ergab in Benzollösung bei einer Konzentration von 1 g/l eine reduzierte spezifische Viskosität von 0,23. Für ein ähnliches Peptid mit $\eta_{sp}/c = 0{,}18$ hatten wir früher aus osmotischen Messungen in Benzollösung auf ein Molgewicht von 670000 geschlossen[1]. Es ist aber

[13] Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* ausgeführt, wofür wir ihm herzlich danken. Vgl. *G. Kainz*, Mikrochim. Acta (Wien), im Druck

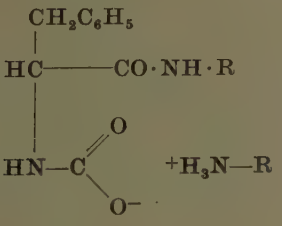
nach den hier mitgeteilten Ergebnissen klar, daß in Benzollösung das Polypeptid nicht molekulardispers vorliegt und daß der geringe gemessene osmotische Druck auf Aggregation zurückzuführen ist. Das ermittelte osmotische Molgewicht gibt also nur ein Maß für die Stärke der Aggregation. Bemerkenswert ist, daß, während die Aggregation in Benzollösung zu Systemen mit hoher Viskosität führt, in Nitrobenzol Aggregate entstehen, die eine viel geringere Viskositätserhöhung verursachen, obwohl es sich, wie die starke Lichtstreuung der Nitrobenzollösung zeigt, ebenfalls um sehr große Aggregate handelt[14].

Diese Beobachtung liefert vielleicht eine Erklärung für die auffällige Geschwindigkeitsabnahme bei höheren Umsätzen. Aus der verhältnismäßig geringen Viskositätserhöhung, verbunden mit einer sehr großen Trübung, muß man schließen, daß die Peptidketten im Nitrobenzol zu verhältnismäßig kompakten, sehr großen Teilchen aggregieren. Diese Aggregation wird mit zunehmender Reaktionsdauer immer mehr in Erscheinung treten und dazu führen, daß ein großer Teil der endständigen Aminogruppen nicht mehr mit Anhydrid reagieren kann.

Es ist natürlich auch möglich, daß das CO_2-Defizit nicht durch nicht umgesetztes Anhydrid verursacht wird, sondern ein entsprechender Teil des Anhydrids ohne Abspaltung von CO_2 reagiert. Wenn man annimmt, daß intermediär die freie N-Carbonsäure:



entsteht, so kann diese ihr Proton anstatt an die eigene Aminogruppe, was zur CO_2-Abspaltung führt, auch an die endständige Aminogruppe einer anderen Peptidkette abgeben, was zu einer Stabilisierung führen würde:



[14] Über Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen der Lösungen von Phenylalaninpolypeptiden werden wir später ausführlich berichten.

Eine Reaktion zwischen der freien N-Carbonsäure und der endständigen Aminogruppe einer Peptidkette könnte auch unter Wasserabspaltung zur Amidbildung und damit zur Entstehung von Ketten, die eine Harnstoffgruppierung enthalten, führen. Man muß immerhin berücksichtigen, daß in einzelnen Fällen (z. B. Versuch N 10) doch am Ende des Versuches ein praktisch völliger Reaktionsstillstand beobachtet wurde. In diesem Falle wurden nur 88% des theoretisch möglichen Kohlendioxyds abgespalten. Das völlige Aufhören der CO_2-Entwicklung macht es unwahrscheinlich, daß noch 12% des Anhydrids unverändert vorhanden sind. Beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse ist es aber verfrüht, den Einfluß solcher Reaktionen auf die Kinetik des Prozesses eingehender zu diskutieren.

Wir haben die angenehme Pflicht, der *van 't Hoff-Stiftung* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

Uber die Abscheidung von chemisch reinem Vanadium aus der Gasphase.

Von

G. Jantsch und **F. Zemek.**

Aus dem Institut für Anorganisch-chemische Technologie und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Bekanntlich sind die Verbindungen des Vanadiums, insbesondere die Halogenide und Oxyde, leichter zu Metall zu reduzieren als die entsprechenden Verbindungen der 4. Gruppe des periodischen Systems, und zwar kommen zur Darstellung des Metalles das Tri- und Tetrachlorid bzw. Dijodid und das Tri- und Pentoxyd in Betracht.

Die Gewinnung von sehr reinem, über 99% Vanadium enthaltendem Metall wird durch die Stabilität der Vanadinnitride und -karbide und das große Lösungsvermögen des metallischen Vanadiums für Wasserstoff erschwert. So beträgt z. B. die Aufnahmefähigkeit des Metalles für Wasserstoff bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck bis zu 72 Atom-% Wasserstoff und sinkt erst zwischen 760 und 800° auf 1 Atom-% ab. Der Karbid- und Nitridbildung ist es zuzuschreiben, daß in der Literatur das metallische Vanadium fast ausschließlich als sehr hart und spröde beschrieben wird, obwohl bereits *W. v. Bolton*[1] 1905 auf die Duktilität dieses Metalles hinweist.

Die unterschiedlichen Angaben über die physikalischen Eigenschaften, z. B. der Dichte, deren Werte zwischen 6,16 (*Hägg*[2]) bis 5,53 (*Hunter* und *Jones*[3]) schwanken, sind auf die „physikalische Unreinheit" der Präparate infolge von Nitrid- und Karbidbildung zurückzuführen. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß auch der adsorbierte Wasserstoff für die

[1] *W. v. Bolton*, Z. Elektrochem. **11**, 45 (1905).
[2] *G. Hägg*, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 433, 444 (1931).
[3] *M. A. Hunter* und *A. Jones*, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **44**, 23 (1923).

Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften verantwortlich gemacht werden kann, da bereits *Kirschfeld* und *Sieverts*[4] und auch *Hägg*[5] zeigten, daß sich der aufgenommene Wasserstoff durch Abpumpen im Vakuum zum größten Teil beseitigen läßt. Durch Erhitzen des Vanadinpulvers auf 800° im Hochvakuum oder auf 1000° im Argonstrom konnten wir den Wasserstoff bis auf wenige hundertstel Prozent entfernen.

Über die Darstellung von metallischem Vanadium liegt eine Reihe von Veröffentlichungen vor, welche bis zum Jahre 1939 in der Monographie von *van Arkel* „Reine Metalle"[6] zusammengefaßt wurden.

Neben *Roscoe*[7], der bereits 1869 durch die Reduktion der Chloride mit Wasserstoff bis zu einem 91% Vanadium enthaltenden Metall kam, verwendeten noch *Hunter* und *Jones*[3], *Morette*[8], *Billy*[9], *van Arkel*[10] sowie *Döring* und *Geiler*[11] (99,9% V) die Reduktion des Tetra- und Trichlorids bzw. Dijodids als Darstellungsmethode für metallisches Vanadium. Bei den niederwertigen Halogeniden kann das Metall auch durch Disproportionierung entstehen, wobei dann höherwertiges Halogenid abdampft.

Bei der Reduktion von Chloriden verwendeten *Morette* und *Billy* (l. c.) Vanadintetrachlorid als Ausgangsstoff, jedoch handelt es sich bei beiden Darstellungsweisen nicht um eine Abscheidung von Vanadium aus der Gasphase, sondern *Billy* und *Morette* reduzierten zunächst das Tetrachlorid zu einem Gemisch von Tri- und Dichlorid, welches anschließend durch Magnesium bzw. Natrium zu Metall reduziert und der nichtreduzierte Anteil an Chloriden mit Wasser ausgewaschen wurde.

Zur zweiten Darstellungsmöglichkeit, nämlich der Reduktion der Oxyde, gehören die Methoden von *Marden* und *Rich*[12], *Ôya*[13], *Vogel* und *Tammann*[14], *v. Bolton*[1], *v. Wartenberg*, *Broy* und *Reinicke*[15] sowie *Muthmann*[16] (vgl. weiters *Kinzel*[17] und *Pearson*[18]).

Die meisten auf diesen Wegen erhaltenen Vanadinmetalle sind spröde

[4] *L. Kirschfeld* und *A. Sieverts*, Z. Elektrochem. **36**, 123 (1930).
[5] *G. Hägg*, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 444 (1931).
[6] *A. E. van Arkel*, Reine Metalle, Berlin: J. Springer, 1939, S. 220.
[7] *H. E. Roscoe*, Trans. Roy. Soc. **159**, 689 (1869).
[8] *A. Morette*, C. r. acad. sci., Paris **200**, 1110 (1935).
[9] *M. Billy*, C. r. acad. sci., Paris **158**, 578 (1914).
[10] *A. E. van Arkel*, Metallwirtschaft **13**, 405 (1934).
[11] *Th. Döring* und *J. Geiler*, Z. anorg. Chem. **221**, 56 (1934).
[12] *J. W. Marden* und *M. N. Rich*, Ind. Eng. Chem. **19**, 586 (1927).
[13] *M. Ôya*, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **19**, 235 (1930).
[14] *R. Vogel* und *G. Tammann*, Z. anorg. Chem. **64**, 225 (1909).
[15] *H. v. Wartenberg*, *J. Broy* und *R. Reinicke*, Z. Elektrochem. **29**, 214 (1923).
[16] *W. Muthmann*, *L. Weiß* und *R. Riedelbauch*, Ann. Chem. **355**, 58 (1907).
[17] *A. B. Kinzel*, Metallprogr. **58**, 315 (1950).
[18] *W. B. Pearson*, J. Iron Steel Inst. **164**, 162 (1950).

und schwer bearbeitbar oder können erst durch Ausglühen im Argonstrom (*van Arkel*, l. c.) oder Hochvakuum in ein duktiles Metall umgewandelt werden. Es tritt hier die auch bei der Gewinnung anderer Metalle beobachtete Erscheinung ein, daß die reinen Metalle in ihren Eigenschaften grundverschieden gegenüber jenen Metallen sind, welche — manchmal auch nur in Spuren — Verunreinigungen enthalten. Als Ursache der Sprödigkeit des metallischen Vanadiums nimmt z. B. *van Arkel* (l. c.) Hydrid- und Nitridbildung an.

A. Reduktion von Vanadiumtetrachlorid mit reinstem Wasserstoff als Reduktionsmittel und Trägergas.

Bei unseren Versuchen legten wir größten Wert darauf, von einem möglichst reinen Tetrachlorid auszugehen, welches wir aus Ferrovanadin mit 46% Vanadium durch Chlorierung bei 665 bis 670° herstellten. Wir reinigten dasselbe durch Destillation bei zirka 170° im vorgereinigten Argonstrom unter Verwendung von großoberflächigen Füllkörpern. Dabei ist zu beachten, daß die Temperatur des Tetrachloriddampfes nicht über 190° ansteigt, weil bereits bei dieser Temperatur merkliche Disproportionierung beobachtet wird. Wie Analysen und funkenspektrographische Aufnahmen ergaben, war das Präparat frei von Oxychlorid, von Eisen und niederwertigen Vanadiumoxyden und stellt eine braunrote, ölige Flüssigkeit dar.

Der zur Reduktion des Vanadiumtetrachlorids und als Trägergas verwendete Wasserstoff muß vollkommen frei von Sauerstoff und Stickstoff sein. Er wurde derart gereinigt, daß wir den Sauerstoff an Palladiumasbest verbrannten. Der Stickstoff wurde durch Überleiten über auf 600° erhitztes, feinst gepulvertes Ferrovanadin, welches vorher gewaschen, im Vakuum getrocknet und entgast wurde, entfernt. Das durch die katalytische Verbrennung entstandene Wasser und die Feuchtigkeit des Wasserstoffes wurden mittels konz. Schwefelsäure bzw. Silikagel entfernt und schließlich durch Ausfrieren mit einem Kohlensäureschnee-Alkoholgemisch aus dem Gasstrom herausgenommen.

Eine möglichst genaue Kenntnis der Temperatur, bei welcher die Reduktion des Tetrachlorids zu metallischem Vanadium quantitativ verläuft, ist für die Reindarstellung wichtig. Je niedriger die Reduktionstemperatur gehalten werden kann, desto leichter ist es, den mit Tetrachlorid beladenen Wasserstoff mit einer Temperatur in die Reduktionszone einzuführen, bei welcher noch keine vorherige Reduktion des Vanadintetrachlorids zu Tri- bzw. Dichlorid eintritt. Diese Stoffe scheiden sich in fester Form ab und führen zu Verstopfungen des Zuleitungsrohres.

Die günstigste Arbeitstemperatur liegt bei 620°, bei welcher im abströmenden Wasserstoff kein Tetrachlorid mehr festgestellt werden konnte und das Reduktionsrohr nach Beendigung der Reduktion folgendes Aussehen zeigte (Abb. 1).

An der Eintrittsstelle des mit Tetrachlorid beladenen Wasserstoffstromes befindet sich ein metallisch glänzender, am Glas haftender

Überzug, der sich bei der Analyse als 98- bis 98,5%iges, mit Silizium verunreinigtes Vanadium identifizieren ließ. Über eine schmale Übergangszone, welche ein Gemisch von Vanadium und Vanadiumdichlorid darstellte, folgte der schon von *H. Rupp*[19] beobachtete glimmerartige Belag von hellgrünem Dichlorid.

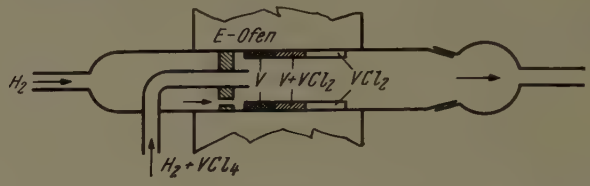


Abb. 1. Reduktionsrohr (Supremax).

Eine Erhöhung der Temperatur auf 680 bis 700° führte zwar zu einer quantitativen Verschiebung, so daß die auftretende Menge des Dichlorids geringer wurde, konnte jedoch die Entstehung desselben nicht verhindern.

Durch eine kleine Veränderung an der Reduktionsapparatur (Supremaxglas) konnten wir die Bildung des Dichlorids und des am Glas haftenden Vanadiumspiegels ausschalten (Abb. 2).

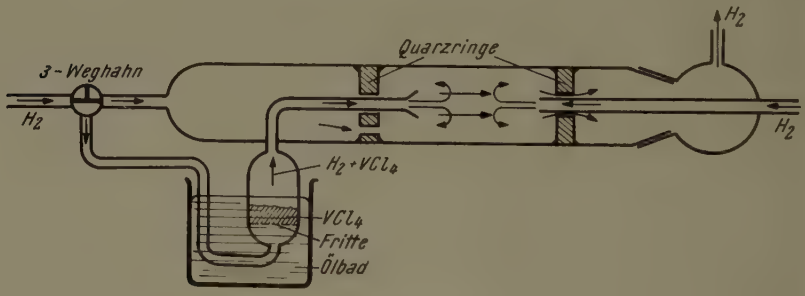


Abb. 2. Reduktionsapparatur.

Dem mit reinstem Vanadiumtetrachlorid beladenen Wasserstoff wurde in der Gegenrichtung ein reiner Wasserstoff zugeleitet. Der sich auf diese Weise bildende Gaswirbel ermöglichte eine innige Durchmischung in der Gasphase, wodurch ein schneller Ablauf der Reduktion gegeben war und ein Festsetzen des Tetrachlorids an der Wand des Reaktionsrohres und ein etwaiges Reagieren mit dem Glas verhindert wurde.

Wir erhielten das Vanadium als scheinbar voluminöses, grauschwarzes

[19] Dissertation Technische Hochschule Graz (1950).

Pulver mit 99,0 bis 99,1% V, in welchem analytisch kein Stickstoff und Chlor bzw. Chlorwasserstoff nachgewiesen werden konnte.

Beim Erhitzen im Vakuum (10^{-5} mm Hg) auf 900 bis 1000° spaltete das Präparat Wasserstoff ab, der, tensimetrisch gemessen, 0,8 bis 1% ergab.

Die spektrographische Untersuchung des Hochfrequenzfunkens nach *Fuessner* ließ keine metallische Verunreinigung erkennen. Die dabei angewandte Menge des metallischen Vanadiums betrug 40 bis 50 γ.

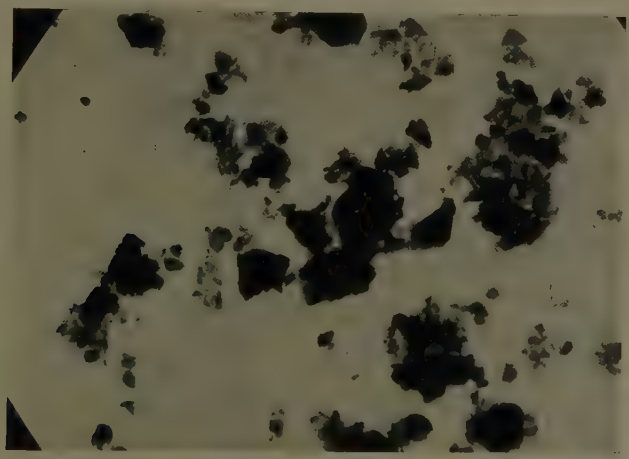


Abb. 3. Vanadiumpulver. Elektronenmikroskopische Aufnahme (6000×).

Die letzte Linie von Silizium (2881,6 Å), welche noch bei einem Gehalt von 0,1 γ Silizium, was auf die angewandte Menge des Vanadiums bezogen 0,03 bis 0,02% Si entspricht, sichtbar ist, liegt in drei schwachen Vanadiumlinien. Würde somit Silizium in einer größeren Menge vorhanden sein, als der Erfassungsgrenze entspricht, so müßte trotz der Koinzidenz mit Vanadium eine Verstärkung dieser V-Linien erkenntlich sein.

Die Vermessung der *Debye-Scherrer*-Aufnahmen ergab ein kubisch raumzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstante $a = 3{,}020$ Å, was mit den bisher in der Literatur angeführten Werten 3,04, 3,011, 3,0338 (*Neuburger*[20]) 3,024 und 3,025 Å gut übereinstimmt.

Nach *Mathewsen*, *Spire* und *Samans*[21] nimmt der Gitterabstand mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ab. Damit sind jedoch die auftretenden Schwankungen kaum zu erklären, denn der letzte Wert von 3,025 Å

[20] *M. C. Neuburger*, Z. Kristallogr., Abt. A **93**, 314 (1936).

[21] *Ch. Mathewsen*, *E. Spire* und *C. H. Samans*, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **19**, 357 (1931).

wurde von *Ketelaar*[22] an einem nach dem Jodidverfahren hergestellten Vanadiumblech gemessen, welches sicher keinen Sauerstoff enthielt und doch nicht den hohen Wert erreichte, den *Neuburger* (l. c.) für den besten hält.

Die aus der elektronenoptischen Beugung unter Verwendung des *Riedmüller*schen Doppelbeugungskopfes berechneten Gitterabstände zeigen eine maximale Abweichung von 0,03 Å.

Bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen Abb. 3 (6000×) und Abb. 4 (15000×) kann man erkennen, daß die von uns schon als

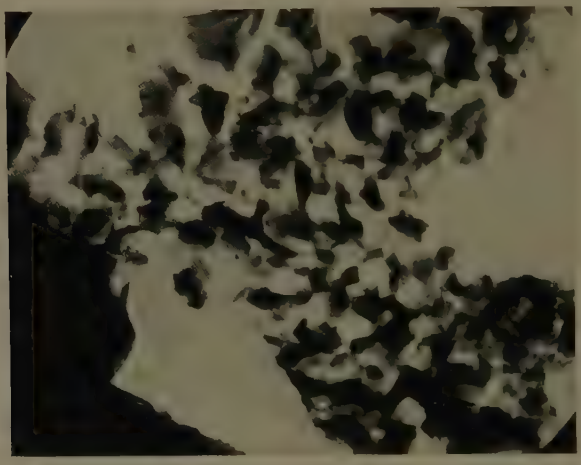


Abb. 4. Vanadiumpulver. Elektronenmikroskopische Aufnahme (15 000×).

Kriställchen angesehenen Aggregate eine Zusammenballung von sehr fest haftenden Teilchen mit einem Durchmesser von 0,2 bis 0,3 μ darstellen (Abb. 3 und 4).

Unter dem Lichtmikroskop scheint die Form der Teilchen kugelig zu sein; daß dies nicht der Fall ist, kann man auf den elektronenmikroskopischen Bildern einwandfrei erkennen.

B. Reduktion von Vanadiumtetrachlorid; Reduktionsmittel: reinster Wasserstoff, Trägergas: reinstes Argon.

Um einerseits die Teilreduktion des Vanadium(IV)-chlorids zu den festen Chloriden des 3- und 2wertigen Vanadiums, welche bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas bereits im Zuleitungsrohr (Temperatur 450 bis 500°) vor der Reduktionszone eintritt, wobei dasselbe

[22] Dr. *Ketelaar*, Anorgan. chem. Inst. Leiden. Siehe *van Arkel*, Reine Metalle, Berlin: J. Springer, 1939.

durch die kristallisierenden niederwertigen Chloride teilweise oder ganz verstopft wird, zu verhindern und anderseits die Aufnahmefähigkeit des Metallpulvers für Argon zu messen, ersetzten wir den Wasserstoff durch Argon als Trägergas. Die Reduktion des Vanadium(IV)-chlorids erfolgte, wie unter A beschrieben, durch den von der Gegenseite in den Reduktionsofen einströmenden Wasserstoff. Anstatt des Supremaxglases verwendeten wir in diesem Fall eine Reduktionsapparatur aus Quarz.

Das mit dem Argon einströmende Tetrachlorid wird vom entgegengesetzt zugeleiteten Wasserstoffstrom zum Teil zu einem an der Innenwand des Reduktionsrohres festhaftenden Metallspiegel reduziert, auf

Abb. 5. Spektrum des Vanadiumpulvers mit Vanadium-Testspektrum.

welchem sich das pulverförmige Vanadium absetzt. Mit zunehmender Bedeckung des Metallspiegels durch das Metallpulver schreitet die Verspiegelung des Reaktionsrohres bis zum Ende des Reduktionsraumes fort. Nachdem das Rohr auf diese Weise vollständig durch einen festhaftenden Vanadinspiegel überzogen war, konnten wir keine Zunahme der Dicke desselben beobachten. Durch leichtes Neigen der Apparatur kann das lockere Pulver entfernt werden. Bei einer neuerlichen Reduktion von Tetrachlorid nimmt die Stärke des Belages, von der Eintrittsstelle des beladenen Argonstromes aus, zu. Bei mehrmaliger Unterbrechung der Reduktion und Entleerung des Rohres beginnt der metallische Überzug abzublättern und wird mit dem Metallpulver ausgetragen.

Die qualitative Untersuchung des erhaltenen Produktes auf Stickstoff, Chlor und Chlorid war negativ.

Zur Bestimmung der im Pulver etwa enthaltenen Vanadiumoxyde wurde eine gewogene Menge desselben im Sauerstoffstrom zu Pentoxyd verglüht und die Gewichtszunahme $V \rightarrow V_2O_5$ mit der aus der Einwaage theoretisch berechneten verglichen. Der Unterschied betrug im Durchschnitt 0,3 mg bei einer Einwaage von 1 g Metallpulver.

Die spektralanalytische Untersuchung zeigte keine Verunreinigung der Substanz durch Metalle (Abb. 5).

Da die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises von Silizium verhältnismäßig gering ist und etwaige auftretende Silizium-

linien vom Vanadiumspektrum überdeckt werden, haben wir mit Oxychinolin-Chloroform extrahiert, das Silizium mit Tylose angereichert und den Rückstand spektrographiert. Nach Abzug des in der Tylose enthaltenen Siliziums, welches wir ebenfalls spektrographisch feststellten, ergab sich ein Gehalt von 0,01 bis 0,03% Si, in Übereinstimmung mit dem unter A beschriebenen Vanadium.

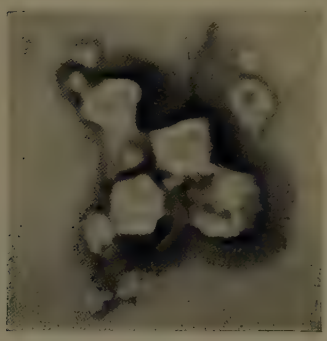


Abb. 6. Vanadiumpulver. Elektronenmikroskopische Aufnahme. (30 000 nachvergrößert.)

Diese Untersuchungen zeigen, daß es sich bei dem vorliegenden Vanadiumpulver um eine Substanz mit mindestens 99,95% V handelt, welche außer Spuren von Silizium keine Fremdmetalle enthält.

Weiters konnte festgestellt werden, daß das auf die Art erzeugte Pulver — zum Unterschied von dem bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas fast 1% H_2 enthaltenden Vanadium — praktisch kein Argon ad- oder absorptiv gebunden enthält. Damit entfällt die bei der Verwendung von Wasserstoff als Trägergas stets nötige Erhitzung zur Austreibung des adsorptiv gebundenen Gases.

Abb. 6 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme der Vanadiumteilchen bei 30000facher Vergrößerung.

Herrn Prof. Dr. *H. Heritsch* und den Herren Priv.-Doz. Dr. *P. Paulitsch* und Dr. *F. Pohl* sowie Herrn Dr. *F. Grasenick* danken wir auch hier bestens für ihre freundliche Mithilfe.

Fettanreicherung in Rhodotorula gracilis.

Von

Marta Blinc und B. Hočevar.

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Wissenschaften in Lubljana.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 22. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Rhodotorula gracilis wurde auf Invertzuckerlösungen unter Verwendung verschiedener Stickstoffquellen und teilweise in Gegenwart von Zinkionen gezogen. Die besten Resultate ergaben sich mit Asparaginsäure, welche sowohl in bezug auf den Fettgehalt der Hefe als auch in bezug auf den Fettkoeffizienten und die Raumausnutzung alle anderen stickstoffhaltigen Nährstoffe weit übertrifft. Es wurden die höchsten bisher mitgeteilten Fettausbeuten von über 74% Fettgehalt in der Hefe und ein Fettkoeffizient von 21 erzielt.

Das Bestreben, den Metabolismus von Mikroorganismen zur Fettgewinnung auszuwerten, geht bekanntlich auf den ersten Weltkrieg zurück. *Lindner* hat *Endomices vernalis* auszuwerten versucht, *L. von Portheim* und *M. Samec* zogen *Mucor stolonifer* auf Sulfitablauge. Wegen der technischen Schwierigkeiten und dem Fehlen einer Rentabilität hat das Problem des Mikrobenfettes nur langsame Fortschritte gemacht; im zweiten Weltkrieg haben schwedische Forscher wesentliche und entscheidende Erfolge erzielt[1].

H. Lundin gelang es, durch passende Kulturführung in *Rhodotorula gracilis* einen Fettgehalt von 60 bis 63% und 13% Eiweiß mit einem Fettkoeffizienten bis zu 18 zu erzielen[2].

Wir haben die Versuche von *Lundin* wieder aufgenommen, einerseits um die Reproduzierbarkeit bei fortlaufendem Kultivieren zu überprüfen,

[1] *L. Enebo, L. G. Anderson* und *H. Lundin*, Arch. Biochemistry **11**, 383 (1946).

[2] Literaturübersicht siehe bei *H. Lundin*, Jahrb. Hochschule f. Bodenkultur **2**, 410 (1948). — *H. Bernhauer*, Fette u. Seifen **52**, 203 (1950). — *R. Kunze*, Mitt. Versuchsanstalt f. d. Gärungsgewerbe Nr. 3/4 (1950).

anderseits um eine eventuelle weitere Steigerung des Fettgehaltes dieser Hefe zu erzwingen.

Für unsere Versuche diente uns Rhodotorula gracilis, welche wir aus dem Institut für Lebensmittelchemie an der Kungl. tekniska Hogskolan in Stockholm erhalten haben. Für das Überlassen der Reinkultur sind wir den Herren *H. Lundin* und *E. Tornquist* zu großem Danke verpflichtet.

Als Strichkultur auf Bierwürze-Agar[3] gezogen, hat die Hefe bei zweiwöchentlichem Überimpfen innerhalb von drei Jahren ihre volle Virulenz beibehalten. Die Kulturen haben die charakteristische rote Farbe, zeigen ihren schönen Fettglanz, die Zellen sind oval verdickt und enthalten reichlich Fetttröpfchen.

Die Stammkulturen hielten wir in Eprouvetten auf einem der genannten Nährsubstrate. Der Inhalt je einer Eprouvette wurde mit ausgekochtem Leitungswasser in einem 500-ccm-*Erlenmeyer*-Kolben mit 100 ccm der jeweils gewählten Nährflüssigkeit gespült und 40 bis 60 Stdn. bei 22 bis 26° C geschüttelt. Bei gut geführten Versuchen sollen in dieser Zeit mindestens 60% des verfügbaren Zuckers verbraucht worden sein. Die gebildete dicke Suspension diente als Impfmasse für die eigentliche Zucht. Je 30 ccm davon übertrugen wir in 1000-ccm-Kolben mit je 300 ccm Nährlösung. Die verschlossenen Gefäße wurden in einem Raume von 22 bis 26° auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Diese wurde von uns gleichzeitig und unabhängig von *Bernhauer*[4] durchgebildet. Sie faßte je nach der Kolbengröße 15 oder 30 Gefäße und konnte im Thermostaten oder im freien Raum verwendet werden. Bei der erwähnten Flüssigkeitsmenge war zur Erzielung der besten Fettwerte trotz des Schüttelns eine Belüftung notwendig. Zu diesem Behufe waren die Kolben mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen ein Rohr bis knapp zur Oberfläche der Flüssigkeit (nicht in diese) ein zweites bis unter den Stopfen reichte. Durch das erste Rohr wurde filtrierte Luft eingeblasen. Den Verlauf der Fermentation verfolgten wir durch makroskopische und mikroskopische Beobachtung, durch Messung des Trübungsgrades, Bestimmung des pH und des Zuckers.

Als günstigste Fermentierungszeit fanden wir 70 Stdn.[5]. In dieser Zeit waren mehr als 80% Zucker verbraucht. Als organisches Substrat diente uns Invertzucker in der Konzentration 4 bis 6%, welchen wir selbst bereitet haben. Variiert haben wir die Zusammensetzung der anorganischen Nährstoffe. Führend waren die Erkenntnisse früherer Forscher, daß die Anreicherung von Fett an ein niedriges Verhältnis von N : C gebunden ist. Wir hielten es in den Grenzen 1 : 75 bis 1 : 100. Wir gingen von der *Lundin*schen Kombination

[3] Zusammensetzung des Nährsubstrats: 1. 2 g Agar, 0,1 g Ammonsulfat, 0,1 g sek. Kaliumphosphat, 5 ccm Bierwürze, 1 bis 2 g Glukose, 100 g Wasser. 2. 2 g Agar, 0,1 g Asparagin, 0,2 g sek. Kaliumphosphat, 5 ccm Bierwürze, 2 g Glukose, 100 g Wasser. pH = 5 bis 7 (mit NaOH eingestellt).

[4] *K. Bernhauer* und *J. Rauch*, Biochem. Z. **320**, 36 (1950).

[5] *H. Lundin*, J. Institute Brewing **16**, Nr. 6 (1950).

Invertzucker	40—60 g/l
Ammonsulfat	0,5—1 g/l
KH_2PO_4	0,5—1 g/l
Magnesiumsulfat · 7 H_2O	1 g/l
Natriumchlorid	0,5 g/l
Kalziumchlorid · 6 H_2O	0,5 l
Ferrichlorid · 6 H_2O	0,005 l
Bierwürze	25 ccm/l
pH 4,5	

aus. Da nach unseren früheren Erfahrungen die Anwesenheit kleiner Mengen von Zinkionen für die Fettbildung günstig sind, setzten wir in der Mehrzahl der Versuche auch Zinksulfat in der Menge der Nährlösung zu. In dieser änderten wir die Stickstoffquelle.

Es ist bekannt, daß während des Wachstums der *Rhodotorula gracilis* das Substrat, welches Ammonsulfat enthält, sauer wird. Gegen Ende der Gärung erreicht die Kulturflüssigkeit einen Säuerungsgrad von pH = 2,2.

Organische Stickstoffverbindungen, wie z. B. Harnstoff, Harnsäure oder Asparagin, wie sie unter anderem von *D. Ekström* und *F. Sandgren*[6] verwendet worden sind, wirken mehr oder weniger automatisch neutralisierend. In Gegenwart von Harnstoff sinkt das pH merklich, Harnsäure und Asparagin aber halten das anfangs eingestellte pH während der ganzen Kulturdauer fast unverändert fest.

Ganz eigens verhält sich Asparaginsäure. Bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen steigt das pH während des Wachstums unserer Hefe stetig an. Wenn die Hauptmenge des Zuckers verbraucht ist, erreicht es den Wert 7,2. Man ist dadurch zwar aus dem Bereich der optimalen Säuerung herausgekommen, doch scheint gerade das allmähliche Nachlassen der optimalen Säuerung einen Anlaß für eine weitere Fettablagerung zu bilden. Auf diese Weise erhielten wir einen Höchstgehalt an Fett von 76% der Trockensubstanz, neben 13% Eiweiß. Bei einer Ausbeute von 29,2 g Hefesubstanz je 100 g Zucker entspricht dies einem Fettkoeffizienten von 22 und einem Eiweißkoeffizienten von 3,8. So weit uns bekannt ist, sind dies die höchsten bisher beobachteten Fettausbeuten.

Experimenteller Teil.

Den *Invertzucker* bereiteten wir nach der üblichen Methode. Eine 50%ige Lösung von Saccharose wurde durch Zusatz von 25%iger Schwefelsäure auf ein pH = 2 gebracht, 2 Stdn. auf 80° erhitzt, das Reaktionsgemisch mit Kalkmilch neutralisiert (pH = 6) und das Calciumsulfat abdekantiert.

[6] *D. Ekström* und *F. Sandgren*, European Brewery Convention Congress 1951, S. 178. — *F. Sandgren, D. Ekström* und *N. Nielsen*, Acta Chem. Scand. 4, 1311 (1950).

Tabelle 1. Schüttelkulturen.

a) Ohne Durchlüftung, b) mit Durchlüftung.

Stickstoffquelle		% Fettgehalt	% Eiweiß	Fettkoeffizient	Hefekoeffizient	% des verbrauchten Zuckers	g Fett pro Liter Nährstoff	g Hefe pro Liter Nährstoff
$(NH_4)_2SO_4$	a)	45,42–48,18 46,80	—	8,41–16,11 12,26	18,17–33,73 25,95	62,53–95,24 78,88	2,03–5,37 3,70	6,89–11,16 9,02
	b)	47,75–55,86 51,81	—	16,11–14,38 15,25	33,73–25,79 30,76	54,80–75,07 64,44	3,33–4,35 3,84	6,89– 7,80 7,35
Urea	a)	61,78–66,65 64,21	18,46–13,50 15,98	15,66–16,05 15,85	25,35–24,08 24,71	64,56–68,25 66,40	5,96–6,23 6,09	9,64–9,68 9,66
	b)	64,59–69,13 66,86	13,72–14,46 14,09	16,94–15,49 16,21	26,23–22,40 24,31	75,61–67,71 71,66	7,72–4,92 6,32	11,96–7,14 9,55
Harnsäure	a)	60,04–68,66 64,35	16,75–13,59 15,17	10,25–13,63 11,94	17,08–19,85 18,46	70,90–87,58 79,24	4,06–6,18 5,12	6,76–9,00 7,88
	b)	65,76–68,08 66,92	16,19–12,86 14,52	17,26–14,81 16,03	26,25–21,75 24,00	63,38–94,87 79,12	6,36–7,30 6,83	9,68–11,08 10,38
Asparagin	a)	55,74–67,31 61,52	15,42–13,82 14,62	11,86–16,13 13,99	21,28–23,95 22,61	60,81–58,27 59,54	4,42–5,67 5,04	7,93–8,42 7,67
	b)	71,00–73,14 72,07	15,80–12,11 13,95	20,06–16,83 18,44	26,83–27,88 27,35	78,39–82,41 80,40	7,80–7,20 7,50	11,00–12,40 11,70
Asparaginsäure	a)	60,15–70,19 65,17	16,10–11,21 13,65	17,78–13,86 15,82	29,55–19,85 24,70	64,48–75,31 69,89	5,54–6,00 5,77	9,21–8,52 8,86
	b)	72,77–76,03 74,40	14,61–13,06 13,80	19,61–22,22 20,91	27,11–29,22 28,16	78,78–85,11 81,94	8,58–10,34 9,46	11,86–13,61 12,73

Die *Zuckerbestimmung* führten wir nach *Bertrand*[7] durch, die *Stickstoffbestimmung* nach der Semimikromethode von *Kjeldahl*. Die *Azidität* maßen wir potentiometrisch mit einer Glaselektrode.

Für die *Erfassung des ganzen Fettes* ist es Bedingung, daß das Zellmaterial restlos zerstört wird.

Zu diesem Behufe zerkleinerten wir portionenweise je 2 g getrocknete Hefe (3 bis 5% Feuchtigkeit) unter Zusatz der gleichen Menge Quarzsand zu einem feinen Pulver, erhitzten sie mit 25 ccm 10%iger Salzsäure in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren $^1/_2$ Std. bis zum leichten Sieden. Durch Variation der Säurekonzentration in den Grenzen von 5 bis 15% und der Hydrolysendauer von $^1/_2$ bis 2 Stdn. haben wir uns überzeugt, daß die angegebenen Bedingungen die besten Fettresultate geben. Das hydrolysierte Material wurde filtriert, der Filterrückstand, welcher unter anderem auch das Fett enthält, wurde bis zum Verschwinden der sauren Reaktion (Methylorange) mit kaltem destillierten Wasser gewaschen. Über die Masse, welche mit einer Infrarot-Glühlampe bestrahlt wurde, wurde mit einem kleinen Ventilator Luft geblasen. Schließlich wurde im Vakuum-Trokkenschrank bei 60° getrocknet und im *Soxhlet*-Apparat mit über Calciumchlorid getrocknetem Äther extrahiert.

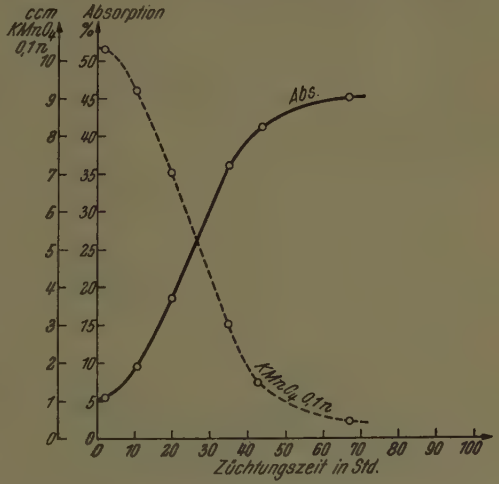


Abb. 1. Trübungsgrad und Zuckergehalt während des Wachstums der *Rhodotorula*.

Die *nephelometrische Kontrolle* der Hefebildung ist ein bequemer Behelf, den Gang der Kultur zu verfolgen. Im *Lange*-Kolorimeter, in welchem wir die jeweils zu untersuchende Kulturflüssigkeit mit der Ausgangslösung verglichen, erhielten wir Resultate, wie sie aus Abb. 1 zu ersehen sind.

Einen Überblick über die Resultate gibt die Tabelle 1. In dieser bedeuten die kleiner gedruckten Zahlen die Niedrigst- und Höchstwerte, die anderen Zahlen die Mittelwerte. Man sieht das starke Ansteigen des Fettgehaltes und des Fettkoeffizienten bei Verwendung des Asparagins und besonders der Asparaginsäure. Auch die Raumausnutzung ist bei Verwendung der Asparaginsäure bei weitem die beste.

[7] *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. V, 1934, S. 27.

Zur Kenntnis des Coronens.

III. Mitteilung: Über den Abbau zum 1,12-Benzperylen.

Von

R. Ott und A. Zinke.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 3. Sept. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Okt. 1953.)

o-Coronenchinon wird durch Kalilauge und Luft (oder H_2O_2 oder Na_2O_2) zur 1,12-Benzperylen-6,7-dikarbonsäure aufgespalten, von der auch Derivate dargestellt wurden. Neben der Säure entstehen noch Coronen und eine sauerstoffhaltige Verbindung, über deren Struktur noch keine endgültige Aussage gemacht werden kann. Sie bildet sich auch bei der Destillation des Chinons mit Bleioxyd neben Coronen und aus der Säure und ihren Derivaten. Diese eigenartigen Reaktionen werden auf den räumlichen Bau dieser Verbindungen zurückgeführt und im Zusammenhang damit stereochemische Betrachtungen über peri-kondensierte Ringsysteme, wie Furoperylen und 1,12-Perylencycloperoxyd, angestellt.

Coronen läßt sich in siedendem Eisessig-Nitrobenzol mit Natriumbichromat zu einem Chinon I oxydieren[1]. Die Ausbeuten sind fast quantitativ, eine Weiteroxydation tritt selbst bei Verlängerung der Versuchsdauer nicht ein.

Behandelt man das Chinon I hingegen, suspendiert in siedendem Dioxan, dem konzentrierte Kalilauge zugefügt wurde, mit Wasserstoffsuperoxyd oder leitet durch das heiße Gemisch Luft durch, so wird das Chinon zu einer Säure aufgespalten. Rascher erfolgt der Abbau in der Kalischmelze durch Eintragen von Natriumperoxyd.

Durch Kalilauge erleiden bekanntlich o-Chinone die „Benzilsäure-Umlagerung". Beim Chinon I tritt diese Reaktion jedoch nicht ein, es verhält sich ähnlich wie das Pyren-1,2-chinon, das gegen Alkali

[1] *A. Zinke* und *R. Ott*, Mh. Chem. **83**, 546 (1952).

beständig ist; *H. Vollmann, A. Becker, M. Corell* und *A. Streeck*[2a] konnten bei letzterem keinen Übergang des Chinon-Sechsringes in einen Fünfring feststellen.

Durch Wasserstoffsuperoxyd werden o-Chinone in saurem wie in alkalischem Medium zu Dikarbonsäuren[3,4] aufgespalten, z. B. Phenanthrenchinon zu Diphensäure. Auch Naphthanthronchinon wird nach *H. Vollmann* und Mitarbeitern zu einer Benzanthrondikarbonsäure oxydiert[2b]. Demnach war anzunehmen, daß die aus dem Coronenchinon I gebildete Säure die 1,12-Benzperylen-6,7-dikarbonsäure II a sei. Die Natronkalkdestillation der Abbausäure bestätigt diese Auffassung. Sie gibt 1,12-Benzperylen III, die Zinkstaubdestillation neben diesem Kohlenwasserstoff auch Coronen. Analog verhält sich die von *H. Vollmann* und Mitarbeitern aufgefundene 4-Phenanthrenaldehyd-5-karbonsäure, die bei der Destillation mit Natronkalk Phenanthren, bei der Zinkstaubdestillation Pyren und einen zweiten Kohlenwasserstoff liefert, dessen Struktur nicht ermittelt wurde[2c].

Beim Kochen einer Lösung der Säure II a in Nitrobenzol entsteht das Anhydrid IV[5], das sich durch siedendes Anilin in das Phenylimid V verwandeln läßt. Von der Abbausäure sind auch kristallisierte Salze erhältlich. So scheidet sich z. B. aus konzentrierten Lösungen in Natronlauge ein Natriumsalz in quadratischen Plättchen, aus Lösungen in Ammoniak ein Ammoniumsalz in prismatischen, zu Büscheln verwachsenen Kristallen ab.

Über das Silbersalz gelang auch die Darstellung eines Methylesters, dessen Analysenergebnisse mit der Formel II b übereinstimmen; die Methoxylbestimmung lieferte allerdings, wohl infolge zu geringer Löslichkeit des Esters, zu tiefe Werte.

Das bei der oben beschriebenen Oxydation des Coronenchinons anfallende Rohprodukt enthält neben der Säure noch andere Stoffe, denn es ist in wäßriger Sodalösung bzw. wäßriger Lauge nicht vollständig löslich; mit dem Ausgangsstoff ist jedoch der unlösliche Teil nicht identisch. Er ist vielmehr ein Gemisch, bestehend aus Coronen und einer sauerstoffhaltigen, gelben Verbindung.

Die beiden letztgenannten Produkte bilden sich auch bei der Destillation des Coronenchinons I mit Bleioxyd.

Die Säure II a wandelt sich beim Aufbewahren bzw. beim Stehenlassen

---

[2] Ann. Chem. **531**, 1 (1937); a) S. 69, b) S. 57, c) S. 66, 68, d) S. 150.

[3] *A. F. Hollemann*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 169 (1904). — *J. Böeseken, Lichtenbelt, Milo* und *van Marlen*, ibid. **30**, 142 (1911).

[4] *E. Weitz* und *A. Scheffer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2327 (1921). — *E. Weitz, H. Schobbert* und *H. Seibert*, ibid. **68**, 1163 (1935).

[5] Gleich verhält sich nach *H. Vollmann* und Mitarbeitern die Phenanthrazin-4,5-dikarbonsäure (Fußnote 2d). Die 12,13-Picendikarbonsäure anhydrisiert sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid [*H. Waldmann* und *G. Pitschak*, Ann. Chem. **527**, 188 (1937)].

ihrer Lösungen in wäßrigen Alkalien, besonders rasch im Licht, ihr Anhydrid bei Sublimation in die gelbe, sauerstoffhaltige, in wäßrigen Alkalien unlösliche Verbindung um.

Durch Umkristallisieren aus Xylol erhält man sie in feinen, langen, gelben Nadeln, die bei 499° (unkorr.) schmelzen. Die aus den Analysenwerten errechenbare Formel $C_{23}H_{10}O_2$ läßt keinen eindeutigen Rückschluß auf die Art der Verbindung zu. Wir dachten zunächst, daß es sich um eines der eigenartigen Oxyde handeln könnte, die *E. Weitz* und Mitarbeiter[4] beschrieben haben. Mit dieser Auffassung ist aber ihre oben erwähnte Entstehung aus der Säure II a schwer vereinbar. Einen Fingerzeig gibt jedoch ihre Löslichkeit in stärkerer alkoholischer Lauge, die auch ihre Trennung vom Coronen ermöglicht. Schon durch Verdünnen dieser Lösung mit Wasser oder durch Ansäuern wird die Verbindung unverändert wieder abgeschieden. Dieser Befund deutet darauf hin, daß es sich um ein Lakton VI handeln könnte, auf das auch die Analysenwerte ziemlich gut stimmen. Die schwere Aufspaltbarkeit von gewissen aromatischen Laktonen ist ja bekannt[6].

Die eigenartige Bildung dieses Laktons aus der Säure II a erklärt sich vielleicht durch den räumlichen Bau der letzteren. Sie gehört dem 4,5-Phenanthrentyp[7] an. Verbindungen dieser Art konnten in optisch-aktive Isomere gespalten werden[8], deren Existenz darauf zurückzuführen ist, daß die Substituenten in 4,5-Stellung des Phenanthrens nicht in der Ringebene liegen; außerdem könnten die Ringe des aromatischen Grundgerüstes gegeneinander verdreht oder verzerrt sein[7, 8, 9]. Die Säure II a enthält die Carboxyle zwar in 4,5-Phenanthrenstellung, das aromatische Grundgerüst ist jedoch das des 1,12-Benzperylens, was vielleicht eine noch größere Starrheit des Moleküls bedingt. Das Bestreben zur Rückbildung des Coronens einerseits und der leichte Übergang der Säure II a in das Lakton VI anderseits mag damit im Zusammenhang stehen. Daß letzteres ebenso wie das Anhydrid IV ziemlich spannungsfrei sein dürfte, lassen die *Stuart*-Modelle dieser Verbindungen erkennen.

Wie seinerzeit beschrieben wurde, tritt beim Erhitzen von 1,12-Dioxperylen mit wasserfreiem Zinkchlorid keine Wasserabspaltung unter Bildung von Furoperylen ein, vielmehr entsteht unter Dehydrierung ein recht beständiges Perylen-1,12-cyclo-peroxyd[10]. Offenbar erfolgt die

[6] *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl., S. 515. Springer-Verlag, Wien (1938).

[7] *M. S. Newman*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1683, 2295 (1940).

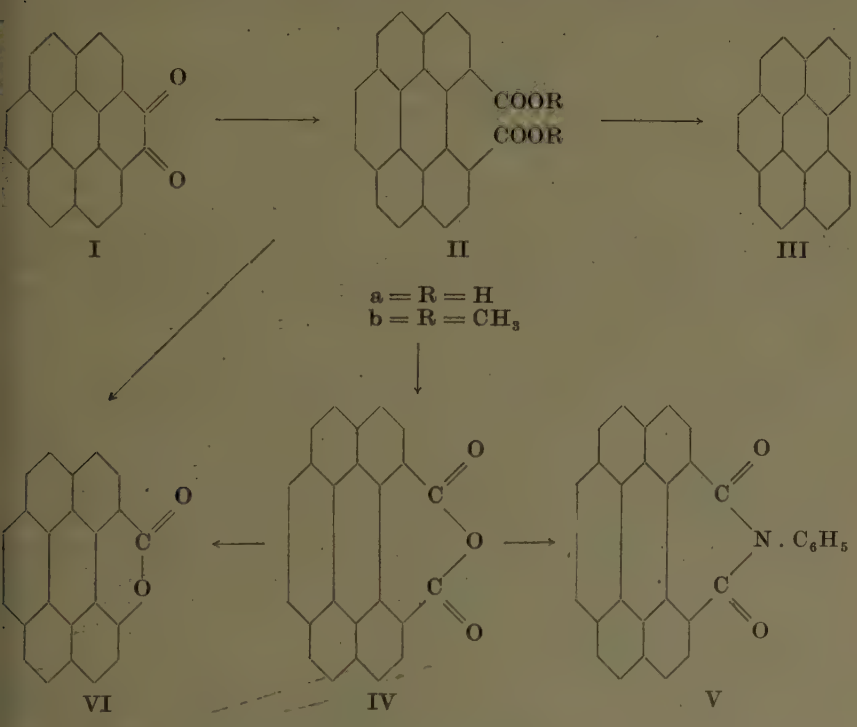
[8] *M. S. Newman* und *A. S. Hussey*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 3023 (1947). — *M. S. Newman* und *W. B. Wheatley*, ibid. **70**, 1913 (1948). — *W. Theilacker* und *F. Baxmann*, Ann. Chem. **581**, 117 (1953).

[9] *H. Brockmann* und *R. Randebrock*, Ber. dtsch. chem. Ges. **84**, 533 (1951). — *H. Brockmann* und *A. Dorlars*, ibid. **85**, 1168 (1952).

[10] *A. Zinke, K. J. v. Schieszl* und *F. Hanus*, Mh. Chem. **67**, 196 (1936).

Angliederung des Sauerstoff-Sechsringes an den 1,12-Stellen des Perylengerüstes spannungsfrei.

Dagegen scheint die Ausbildung eines Fünfringes zwischen den 4,5-Stellen des Phenanthrenkomplexes bei höher und dichter kondensierten Ringsystemen nicht möglich zu sein[11]. Zur Begründung dieser Auffassung verweisen wir auf die Tatsache, daß ein Ringschluß beim β-Dinaphthylenoxyd zum Furoperylen nicht gelingt, vielmehr tritt bei der Aluminiumchlorid-Backschmelze eine Ausweichreaktion ein, die zum 10,11-Benzfluoranthen führt[12]. Dieses wurde zwar schon früher von *J. v. Braun* und *G. Kirschbaum*[13] sowie von *A. Dansi* und *C. Ferri*[14] er-



[11] Einfache Phenanthrenabkömmlinge dieser Art, wie das 4,5-Cyclomethylenphenanthren, sein Keton, sein Chinon und das Keto-chinon, sind jedoch bekannt [*O. Kruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1000 (1934)]; ebenso einige kata-kondensierte Abkömmlinge [*L. F. Fieser* und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1681 (1935); **61**, 1740 (1939); **62**, 1293 (1940); *H. Waldmann* und *G. Pitschak*, Ann. Chem. **527**, 183 (1937); *A. Zinke*, *W. Zimmer* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 348 (1951).

[12] *A. Zinke* und *G. Pack*, Mh. Chem. **80**, 213 (1949).

[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 597 (1921).

[14] Chem. Zbl. **1942 I**, 2526.

halten, jedoch nicht als solches erkannt. Spätere Untersuchungen[15] erwiesen die Richtigkeit der Strukturauffassung von *A. Zinke* und *G. Pack*[12].

Nach *E. Bamberger* und *M. Philip*[16] soll für o-Chinone die Bildung von Monoketonen mit einem Ketonfünfring beim Erhitzen mit Bleioxyd charakteristisch sein. Ähnlich verhalten sich Säuren vom 4,5-Phenanthrendikarbonsäuretypus. Sie gehen beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung in Monoketone über[17]. Dies scheint jedoch nur bei katakondensierten Phenanthrenverbindungen noch der Fall zu sein. Die Destillation des dichter kondensierten o-Coronenchinons mit Bleioxyd, wie auch das Erhitzen der Säure II a bzw. ihres Anhydrids IV führen nicht zu einem Ringketon der genannten Art, sondern zu der gelben, sauerstoffhaltigen Verbindung, die das Lakton VI sein dürfte.

Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: M. Sobotka und R. Kretz.

1,12-Benzperylen-6,7-dikarbonsäure II a.

a) Mit Kalilauge und Luft in Dioxan: 0,1 g fein gepulvertes Coronenchinon werden in siedender Suspension in 100 ccm Dioxan anteilweise mit 50 ccm 2%iger Kalilauge versetzt. Die dunkelrote Suspension wird unter heftigem Schäumen orangefarben mit starker grüner Fluoreszenz. Man kocht bis zum Verschwinden des dunklen Chinons (etwa 10 Stdn., eventuell Einleiten von Sauerstoff).

Man engt auf $^1/_3$ des Volumens ein, verdünnt mit Wasser und saugt nach dem Erkalten das Nichtgelöste ab. Durch Zusatz von Mineralsäure zum Filtrat fällt die Abbausäure in gelben Flocken aus (Rohausbeute 0,06 g).

b) Mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd in Dioxan: Reaktionsansatz: 0,3 g Chinon, 90 ccm Dioxan, 15 ccm 4%ige Kalilauge. Zur siedenden Mischung fügt man im Laufe von 6 Stdn. 9 ccm 30%ige Wasserstoffsuperoxydlösung. Aufarbeitung wie oben; Ausbeute 0,15 g rein gelber Rohsäure.

c) In der Kalischmelze mit Natriumperoxyd: Zu einer Schmelze aus 3 g KOH, 1 g Wasser und 0,3 g Chinon fügt man unter Rühren in kleinen Anteilen 0,6 g Natriumperoxyd. Reaktionsdauer etwa 1 Std. Man löst die gelbe Schmelze in Wasser, filtriert vom Ungelösten und säuert an. Ausbeute 0,17 g rein gelbe Rohsäure.

Zur Analyse wurde mehrfach aus kalt bereiteter Lösung in 1%iger Soda bzw. 0,1 n NaOH rasch umgefällt und bei schwachem Vakuum in Luftstrom über konz. Schwefelsäure getrocknet und sogleich verbrannt.

$C_{24}H_{12}O_4$ (364,3). Ber. C 79,11, H 3,32. Gef. C 78,84, H 3,62.

Die gelbe Säure ist in 0,1 n Na-HCO_3-Lösung löslich; die gelben, grün fluoreszierenden, alkalischen, wäßr. Lösungen scheiden beim Stehen, besonders rasch am Licht, hellgelbe Flocken ab. Die bei Zimmertemp. getrock-

[15] *C. D. Nenitzescu* und *M. Avram*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3486 (1950). — *M. Orchin* und *L. Reggel*, ibid. **73**, 436 (1951). — *N. Campbell*, *N. M. Khanna* und *A. Marks*, J. Chem. Soc. London **1951**, 2511.

[16] Ann. Chem. **240**, 151 (1887), Fußnote S. 167.

[17] *H. Waldmann* und *G. Pitschak*, Ann. Chem. **527**, 183 (1937).

nete Säure geht auch beim Aufbewahren langsam in diese laugenunlösliche Verbindung über. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die jedoch rasch nach orangerot umschlägt; beim Erwärmen ändert sich die Lösungsfarbe über blaßgelb in violettrot mit starker blauer Fluoreszenz, ähnlich der einer H_2SO_4-Lösung des 1,12-Benzperylens; beim Stehen in der Kälte wird sie jedoch gelb mit grüner Fluoreszenz und ändert sich nunmehr beim Erhitzen nicht. In den üblichen organischen Mitteln ist die Säure selbst in der Siedehitze wenig löslich (gelb mit grüner Fluoreszenz). Aus Lösungen in Nitrobenzol scheidet sich das

1,12-Benzperylen-6,7-dikarbonsäureanhydrid IV

ab. Gelbe Nadeln, die beim raschen Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bei 310 bis 320° schwach sintern, bei 330 bis 333° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung schmelzen. Bei weiterer Temperatursteigerung erstarrt die Schmelze kristallin und schmilzt dann neuerlich bei 480 bis 490° (Schmp. der reinen laugenunlöslichen Verbindung 499°), wobei ab etwa 320° gelbe bis rote Nadeln sublimieren, die offenbar das Lakton VI sind.

$C_{24}H_{10}O_3$ (346,3). Ber. C 83,23, H 2,91. Gef. C 82,96, H 3,17.

Zur Darstellung des *Natriumsalzes* engt man eine Lösung der Säure in Natronlauge am Wasserbad ein, filtriert rasch von abgeschiedenen gelben Flocken und erhält beim Erkalten glitzernde, quadratische, gelbe Plättchen. Man wäscht das in kaltem Wasser ziemlich lösliche Salz mit wenig Wasser und trocknet über P_2O_5 bei 0,02 Torr und 80° bis zur Gewichtskonstanz; der Gewichtsverlust entspricht etwa $3^1/_2$ Mol H_2O.

$C_{24}H_{10}O_4Na_2$ (408,3). Ber. Na 11,27. Gef. Na 11,45.

Ein *Bariumsalz* erhält man durch Versetzen einer Lösung der Säure II a in Natriumacetatlösung mit Bariumacetatlösung. Bräunlichgelbe Kriställchen.

Zur Darstellung des Esters II b wurde auch ein *Silbersalz* bereitet. Man erhält es in gelben Kriställchen durch Fällen einer von überschüssigem NH_3 befreiten Lösung der Säure in verd. Ammoniak mit Silbernitratlösung.

Sowohl das Ag- wie auch das Ba-Salz sind in kaltem Wasser ziemlich löslich.

1,12-Benzperylen-6,7-dikarbonsäuredimethylester II b.

0,20 g Silbersalz plus 6 ccm Methyljodid erhitzt man 2 Stdn. zum gelinden Sieden; extrahiert dann den Abdampfrückstand mit Benzol, läßt verdunsten, löst in Benzoesäuremethylester durch schwaches Erwärmen und verdünnt dann mit viel Methanol.

Zitronengelbe Plättchen, Schmp. 305° (nach *Kofler*) sintern ab 302°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gleicht der der Säure. Der Ester löst sich in Essigester wenig, in Benzol, Aceton, Chloroform kalt und heiß ziemlich leicht, in Benzoesäuremethylester schon in der Kälte gut.

$C_{26}H_{16}O_4$ (392,4). Ber. C 79,58, H 4,11, OCH_3 15,83.
Gef. C 79,87, H 4,32, OCH_3 11,26.

1,12-Benzperylen-6,7-dicarbonsäurephenylimid V.

Eine Lösung von 0,05 g Anhydrid IV in 2 ccm Anilin erhitzt man 10 Min. zum Sieden, verdünnt dann mit 20 ccm Alkohol, wodurch das Phenylimid V

in hellgelben Kriställchen abgeschieden wird. Zur Reinigung kristallisiert man mehrfach aus wenig Nitrobenzol durch Zufügen von Alkohol um. Hellgelbe, verfilzte Nädelchen, Schmp. 290° (unkorr.); Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure wie die der Säure II a.

$C_{30}H_{15}O_2N$ (421,4). Ber. C 85,50, H 3,59, N 3,32.
Gef. C 85,37, H 3,52, N 3,47.

Natronkalkdestillation der Säure II a, bzw. von IV.

Eine Mischung, bestehend aus 0,1 g Anhydrid IV, 0,1 g Naturkupfer C und 2 g Natronkalk wird im N_2-Strom über Natronkalk destilliert, das gelbe, grün fluoreszierende Destillat im Vak. bei 12 mm im N_2-Strom sublimiert und dann in Benzol gelöst, die hellgelbe, blau fluoreszierende Lösung durch eine mit Al_2O_3 + Carboraffin überschichtete Al_2O_3-Säule fließen gelassen. Nach Einengen Abscheidung hellgelber, grün fluoreszierender, quadratischer Plättchen, die alle Eigenschaften des 1,12-Benzperylens III aufweisen. Schmp. und Mischschmp. 272 bis 273° (unkorr.).

Die Literaturangabe[18], daß sich III in konz. Schwefelsäure smaragdgrün löse, ist dahin zu ergänzen, daß durch Erwärmen ein Farbumschlag in violettrot mit starker blauer Fluoreszenz erfolgt.

Zinkstaubdestillation der Säure II a.

Eine Mischung, bestehend aus 0,1 g Säure II a + 2 g Zinkstaub, wird in der üblichen Art destilliert, das erhaltene gelbe, grün fluoreszierende Produkt bei 200 bis 220° und 12 mm im CO_2-Strom sublimiert; nahe dem Heizblock setzen sich gelbe Nadeln, anschließend ein hellgelbes, grün fluoreszierendes Sublimat ab. Man löst getrennt in Benzol und läßt die Lösungen durch je eine mit Carboraffin überschichtete Al_2O_3-Säule fließen. Weitere Reinigung durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol bzw. Benzol-Alkohol.

Man erhält gelbe Nadeln mit den Eigenschaften des Coronens und als zweites Produkt 1,12-Benzperylen (III, gelbe, grün fluoreszierende Platten).

Lakton VI?

a) Isolierung aus dem in wäßr. Natronlauge unlöslichen Anteil des bei der Oxydation des Chinons I erhaltenen Produktes: 0,12 g dieses Anteiles kocht man mit etwa 20%iger *alkoholischer* Kalilauge, wodurch VI in Lösung geht. Man engt die orangefarbige, fluoreszierende Lösung ein, läßt erkalten, filtriert vom Ungelösten (0,09 g) und verdünnt mit Wasser.

VI fällt in hellgelben feinen Flocken. Man sublimiert diese bei 260 bis 280° und 12 mm, löst die dadurch erhaltenen gelben bis braunen Nadeln in Nitrobenzol, läßt die heiße Lösung durch eine Al_2O_3-Säule fließen. Beim Erkalten und eventuellen Verdünnen mit Alkohol: hellgelbe, lange Nadeln; Reinigung durch Umkristallisieren aus Xylol.

Schmp. 499° (Dunkelfärbung und Sintern ab 490°); das Lakton VI ähnelt in seinen Eigenschaften dem Coronen, löst sich jedoch in organischen Mitteln weniger gut als dieses: In den tiefer siedenden und in kaltem Xylol ist es fast unlöslich, in kaltem Nitrobenzol, Anilin und siedendem Xylol ziemlich, in heißem Nitrobenzol und Anilin leicht löslich. Die Lösung in heißem Xylol ist gelb mit violettblauer Fluoreszenz. Es sublimiert leicht und ohne Rückstand im Vak. der Wasserstrahlpumpe ab etwa 300°. In kalter

[18] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 846 (1932).

konz. Schwefelsäure löst es sich zunächst orangerot, die Farbe der Lösung schlägt aber bald in gelb mit grüner Fluoreszenz um; eine weitere Änderung erfolgt auch bei starkem Erwärmen nicht.

Der in der alkohol. Lauge unlösliche Teil (siehe oben) ist Coronen. Durch Vakuumsublimation bei 230 bis 280°/12 mm, chromatographische Reinigung an Al_2O_3, Umkristallisieren aus Benzol bzw. Xylol erhält man es rein.

b) Durch Destillieren mit Bleioxyd aus dem Chinon I: Ein mit Bleioxyd überschichtetes Gemisch aus 0,2 g Chinon I und 2 g Bleioxyd wird im Luftstrom bei 12 mm rasch destilliert; hellgelbe bis braungelbe Nadeln (0,12 g). Bei der Aufarbeitung, wie bei a beschrieben, wurden etwa 0,04 g Coronen und 0,07 g Lakton erhalten.

c) Durch Sublimieren der Säure II bzw. des Anhydrids IV im CO_2-Strom, 260 bis 280°/12 mm. Sublimat durch Umkristallisieren aus Xylol gereinigt; gelbe Nadeln von VI.

d) Durch mehrfaches Umkristallisieren des Esters II b: Aus kochenden hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Benzoesäuremethylester, Nitrobenzol und ähnlichen, erhält man gelbe Nadeln von VI.

Analysen von nach a bis d dargestellten Präparaten:

$C_{23}H_{10}O_2$ (318,3). Ber. C 86,78, H 3,16.
Gef. C 86,72, 87,12, 86,39, 86,55, 86,30, H 3,58, 3,38, 3,27, 3,37, 3,65.

Über die Reduktion Sb(III)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam.

Von

N. Konopik und K. Szlaczka.

Mit 4 Abbildungen.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Nov. 1953.)

Über die Reduktion As(III)- bzw. As(V)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam bei pH-Werten > 7 wurde bereits berichtet[1, 2]. Im folgenden sind analoge Untersuchungen an Sb(III)-haltigen Lösungen beschrieben. Die Ergebnisse hierbei werden — soweit dies möglich ist — mit den für As(III) erhaltenen verglichen.

In der Literatur konnten keine Angaben über die Reduktion von Sb(III)-Verbindungen mit Natriumamalgam bei pH-Werten > 7 gefunden werden. Wir haben daher entsprechende Untersuchungen angestellt.

I. Analysenverfahren und Arbeitsmethodik.

Es war notwendig, erstens noch in Lösung befindliches, nicht reduziertes Sb(III), zweitens ausgefälltes Sb-Metall und drittens SbH_3 zu bestimmen. In jedem Falle wurde das Antimon zuletzt als Sb(III) amperometrisch mit $KBrO_3$ an der rotierenden Pt-Elektrode als Indikatorelektrode titriert[3].

Die *Lösungen* sollten in möglichst mit As(III) vergleichbaren Konzentrationen hergestellt werden. Die Löslichkeit von Sb_2O_3 in einem Glykokoll-NaOH-Puffer mit pH = 8,53[1] ist aber viel kleiner als die von As_2O_3; sie wurde zu 4,3 γ Sb/ml Lösung bestimmt. In 2 n NaOH löst sich zwar relativ mehr Sb_2O_3 (eine 12 Stdn. mit Sb_2O_3 geschüttelte 2 n NaOH enthielt 749 γ Sb/ml Lösung), doch ist diese Menge, absolut genommen, immer noch sehr gering. Diese Lösungen wurden daher nur für Vorversuche verwendet. Um das Verhalten beider Elemente in vergleichbaren Konzentrationen

[1] *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Mh. Chem. **83**, 290 (1952).

[2] *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Mh. Chem. **83**, 731 (1952).

[3] *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Österr. Chem.-Ztg. **52**, 205 (1951). Vgl. auch *N. Konopik*, ibid. **54**, 289, 325 (1953).

studieren zu können, wurde von der Wahl eines gemeinsamen Anions (As_2O_3, Sb_2O_3) abgesehen und für alle weiteren Reduktionsversuche von Sb(III) Brechweinstein (Kaliumantimonyltartrat) gewählt, das sich in dem erwähnten Puffer von pH = 8,53 *wesentlich* besser als Sb_2O_3 löst. Die hierbei erhaltenen Lösungen, und zwar besonders die geringer konzentrierten, waren allerdings nicht über längere Zeit haltbar (sie trübten sich) und wurden daher vor jeder Versuchsreihe frisch aus der Stammlösung durch Verdünnen mit der Pufferlösung hergestellt. Der Gehalt der Stammlösung wurde einerseits direkt nach Ansäuern durch Titration bestimmt; anderseits wurde eine zweite Probe mit HCl angesäuert, in der Wärme H_2S eingeleitet, über Asbest filtriert[4], mit konz. H_2SO_4 aufgeschlossen, verdünnt und nach Zusatz von HCl titriert. Es ergaben sich nach beiden Methoden übereinstimmende Werte, das heißt man erhält bei der Titration in Anwesenheit von Weinsäuremengen, die der vorhandenen Sb-Konzentration entsprechen, richtige Resultate (diese Untersuchung war notwendig, da z. B. die Permanganattitration in Anwesenheit größerer Mengen Weinsäure zu hohe Werte liefert). Alle weiteren Titrationen wurden daher direkt ausgeführt.

Die *Versuchsanordnung* war, um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, dieselbe wie früher[1]. Das *Aufarbeiten der Probe* nach der Reduktion mußte allerdings etwas abgeändert werden, da das gefällte, mittels Asbestfilter von der Lösung abgetrennte Sb-Metall sich in Bromwasser nur sehr langsam löst. Zum Lösen wurde schließlich ein Gemisch von H_2SO_4 (1 + 1) und konz. HNO_3 im Verhältnis 10 : 1 verwendet. Eingeschlossenes Hg geht dabei ebenfalls in Lösung und muß vor der Sb-Bestimmung, da es die Titration stört, abgetrennt werden. Zu diesem Zwecke [und um Sb(V) wieder zu Sb(III) zu reduzieren] wurde der Überschuß HNO_3 abgeraucht, mit Wasser verdünnt, erhitzt und in die heiße Lösung H_2S eingeleitet. Der Sulfidniederschlag wurde über Asbest filtriert und mit gelbem $(NH_4)_2S_x$ in der Wärme extrahiert. Der mit H_2SO_4 angesäuerte Extrakt wurde eingedampft, S abgeraucht und nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von HCl amperometrisch titriert. Das Filtrat des Sb-Metallniederschlages, das nichtreduziertes Sb(III) enthält, konnte unmittelbar nach Ansäuern mit HCl mit $KBrO_3$ amperometrisch titriert werden. Der Inhalt der Absorptionsgefäße (Bromwasser) wurde durch ammoniakalisches Eindampfen von Brom befreit, mit H_2SO_4 angesäuert, in der Hitze H_2S eingeleitet, der Niederschlag über Asbest abgesaugt, mit H_2SO_4 aufgeschlossen und, wie bereits beschrieben, amperometrisch titriert.

Als *Rühr- und Trägergas* für SbH_3 dienten N_2 bzw. CO_2. Die Versuche wurden bei *Zimmertemp.* oder *60° C* ausgeführt. Die *Versuchsdauer* betrug 30 bzw. 60 Min.

II. Vorversuche.

Eingesetzt wurden Lösungen von Sb_2O_3 in NaOH bzw. in dem Glykokoll-NaOH-Puffer mit pH = 8,53. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 zu ersehen. Ein direkter Vergleich mit den für As(III) erhaltenen Werten ist wegen des Konzentrationsunterschiedes (vgl. auch das in I unter „Lösungen" Gesagte) nicht möglich, doch unterscheidet sich die Sb(III)-Reduktion von der des As(III) in folgenden Punkten:

[4] Siehe Fußnote 1, S. 292; sowie *N. Konopik* und *J. Zwiauer*, Mh. Chem. **83**, 1496 (1952).

1. es entstehen nur *sehr* geringe Mengen SbH_3, dagegen
2. verhältnismäßig große Mengen Sb-Metall;
3. es verbleiben nach 30 Min. Reaktionsdauer in Lösung noch große Mengen Sb(III).

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Gesamtes einges. Sb (III) in γ Sb/10 ml	SbH_3 in γ Sb	Sb-Metall in γ Sb	Sb^{3+} noch in Lsg.; in γ Sb
2 n NaOH	7490	18	3683	3751
1 n NaOH	3745	30	1031	2664
0,1 n NaOH	374	45	176	140
Puffer pH = 8,53.....	42,6	12	n. b.	n. b.

n. b. = nicht bestimmt.

Tabelle 2.

10 ml Brechweinsteinlösung. Ausgangs-pH 8,53. Spülgas N_2. 5 ml 0,6% Na-Amalgam (~ 409 mg Na). Reaktionsdauer 30 Min. Zimmertemperatur.

Grammatome Sb (III)/1. $\cdot 10^2$	Gesamtes eingesetztes Sb (III) in γ Sb = 100%	SbH_3 in γ Sb	SbH_3 in % Gesamt-Sb	Sb gefällt in γ Sb	Sb gefällt in % Gesamt-Sb	Sb^{3+} noch in Lsg. in γ Sb	Sb^{3+} noch in Lsg. in % Gesamt-Sb
10	123700	293	0,2	~97800	~79,1	25570	20,7
5	61850	293	0,5	50800	82,1	10350	16,7
2,5	30925	293	1,0	25330	81,9	5212	16,9
1	12370	286	2,3	10030	81,1	2003	16,2
0,5	6185	281	4,5	4785	77,4	1103	17,8
0,25	3093	219	7,1	2253	72,9	602	19,5
0,1	1237	177	14,3	639	51,7	408	33,0
Temperatur 60° C.							
10	123700	281	0,2	n. b.	89,1[5]	13210	10,7
5	61850	250	0,4	n. b.	91,0[5]	5310	8,6
2,5	30925	231	0,7	n. b.	90,6[5]	2679	8,7

Sb(III) gibt also — im Gegensatz zu As(III) — bei der Reduktion mit Natriumamalgam nur sehr wenig SbH_3, dagegen viel Metall. Die Reduktion geht außerdem bei Sb(III) bedeutend langsamer vor sich als bei As(III); so wird nach 30 Min. noch ein erheblicher Teil nichtreduziertes Sb(III) in der Lösung gefunden, während bei As(III) nach dieser Zeit die Reduktion praktisch beendet ist.

[5] Rest auf 100%.

Tabelle 3.
10 ml Brechweinsteinlösung. Ausgangs-pH 8,53. Spülgas CO_2. 5 ml 0,6% Na-Amalgam. Reaktionszeit 30 Min.
Zimmertemperatur.

Grammatome Sb (III)/l. $\cdot 10^5$	Gesamtes eingesetztes Sb (III) in γ Sb = 100%	SbH_3 in γ Sb	SbH_3 in % Gesamt-Sb	Sb gefällt in γ Sb	Sb gefällt in % Gesamt-Sb	Sb^3 + noch in Lsg. in γ Sb	Sb^3 + noch in Lsg. in % Gesamt-Sb
10	123800	901	0,7	n. b.	90,6[6]	10720	8,7
5	61900	676	1,1	54640	88,3	5919	9,6
2,5	30950	572	1,9	26180	84,6	3092	10,0
1	12380	481	3,9	10230	82,6	1297	10,5
			Temperatur 60° C.				
10	123800	487	0,4	n. b.	94,1[6]	6818	5,5
5	61900	441	0,7	n. b.	91,9[6]	4566	7,4
2,5	30950	408	1,3	n. b.	90,5[6]	2526	8,2
1	12380	371	3,0	n. b.	88,3[6]	1072	8,7
			Zimmertemperatur, Reaktionszeit 60 Min.				
10	123800	1181	1,0	n. b.	93,7[6]	6515	5,3
5	61900	828	1,3	n. b.	92,6[6]	3774	6,1
2,5	30950	676	2,2	n. b.	91,1[6]	2076	6,7

III. Hauptversuche.

Auf Grund der in II erhaltenen Ergebnisse sollte nun die Abhängigkeit der entstandenen Mengen der einzelnen Stoffe untersucht werden:

1. von der eingesetzten Sb(III)-Konzentration, und zwar
   a) mit N_2 als Spülgas,
   b) mit CO_2 als Spülgas;
2. von der Temperatur (20 und 60° C);
3. von der Zeit (30 und 60 Min.).

Für alle diese Versuche wurden Lösungen von Kaliumantimonyltartrat in Glykokoll-NaOH-Puffer mit pH = 8,53 verwendet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt sowie in den Abb. 1, 2, 3 und 4 aufgetragen und bestätigen den in II ausgesprochenen qualitativen Befund.

Zusammengefaßt erhält man hieraus für die Sb(III)-Reduktion mit Natriumamalgam folgendes Bild:

Die absoluten Mengen *Antimonwasserstoff* sind verschwindend klein und zudem über einen größeren Bereich der Sb(III)-Konzentration (2 Zehnerpotenzen) praktisch konstant; die relativen Mengen (gesamtes

[6] Differenz auf 100%.

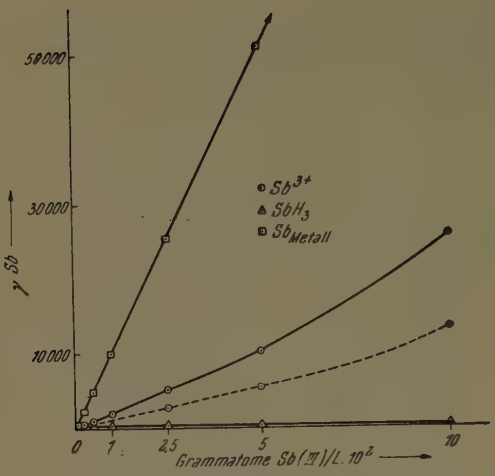


Abb. 1. Umsatz in Abhängigkeit von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas N_2.
——— 20° C - - - - - - - 60° C

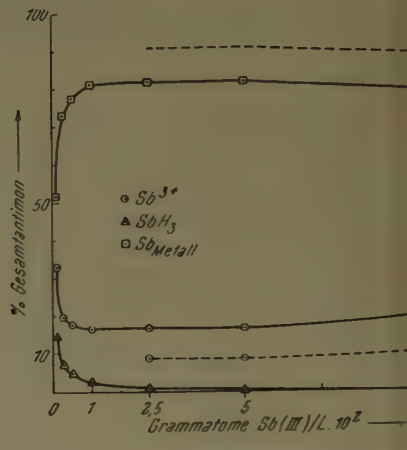


Abb. 2. Umsatz (% Gesamtantimon) in Abhäng
von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas N
——— 20° C - - - - - - - 60° C

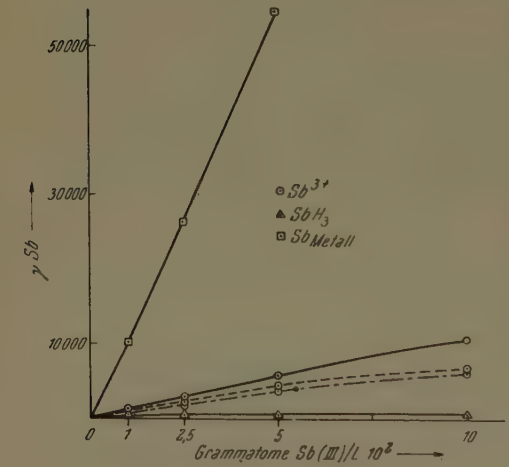


Abb. 3. Umsatz in Abhängigkeit von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas CO_2.
——— 20° C - - - - - - - 60° C — · — · — 60 Minuten

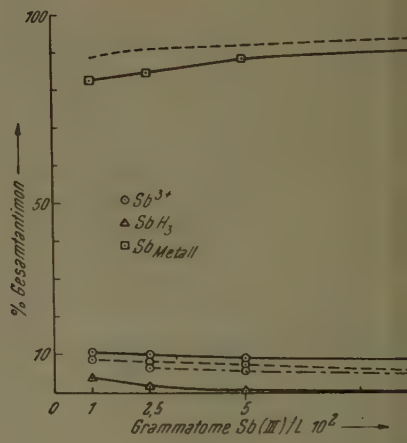


Abb. 4. Umsatz (% Gesamtantimon) in Abhän
von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas C
——— 20° C - - - - - - - 60° C — · — · — 60 M

eingesetztes Sb(III) = 100%) nehmen mit wachsender Sb(III)-Konzentration stark ab. Mit N_2 als Trägergas werden kleinere Werte gefunden als bei Verwendung von CO_2. Ebenfalls kleinere Werte erhält man bei Temperatursteigerung (20 auf 60° C), während Verlängerung der Versuchsdauer von 30 auf 60 Min. eine Erhöhung bewirkt.

Die Menge *Antimonmetall* ist in allen Fällen größer als die Summe $SbH_3 + Sb^{3+}_{gelöst}$; sie nimmt mit der Sb(III)-Konzentration zu. Die relativen Mengen durchlaufen bei Verwendung von N_2 ein flaches Maximum, mit CO_2 als Spülgas nehmen sie stetig zu. Die Werte mit N_2 als Trägergas sind kleiner als mit CO_2; sie vergrößern sich sowohl mit steigender Temperatur als auch bei längerer Versuchsdauer.

Die Menge des *in Lösung verbleibenden, nichtreduzierten Antimons (III)* ist beachtlich. Sie wächst mit steigender Sb(III)-Konzentration; der relative Bruchteil durchläuft mit N_2 als Spülgas ein Minimum und nimmt bei Verwendung von CO_2 stetig ab. Ansonsten verhält sie sich antibat zur Menge gefällten Antimons.

Zur Frage der cis-trans-Isomerie des Diäthylstilböstrols und ähnlicher Verbindungen.

Von

J. Derkosch und G. Friedrich.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 7 Abbildungen.

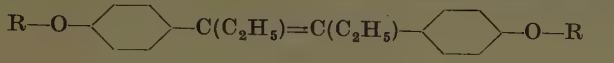
(Eingelangt am 30. Sept. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Okt. 1953.)

Es wurden die UV-Absorptionsspektren von verschiedenen cis-trans-isomeren Stilbenen, 3,4-Diphenyl-n-hexenen-(2) und 3,4-Diphenyl-n-hexanen, aufgenommen. Die UV-Spektren der geometrisch isomeren kernsubstituierten Stilbene unterscheiden sich genügend stark voneinander, um (im Besitze beider Isomeren) eine Zuordnung der sterischen Konfiguration zu erlauben; die trans-Formen sind hier im allgemeinen eben gebaut, die cis-Formen dagegen nicht. Bei α,β-disubstituierten Stilbenen sind beide geometrischen Isomeren uneben gebaut, die Unterschiede der UV-Spektren sind entsprechend gering und die Bestimmung der sterischen Konfiguration kann auf Grund der UV-Spektren allein nicht sicher vorgenommen werden. Die Spektren der 3,4-Diphenyl-n-hexene zeigen deutliche Unterschiede, je nachdem, in welchem Ausmaß die Doppelbindung mit den Benzolringen formal in Konjugation steht. Es ist daher möglich, aus den UV-Spektren auf die Lage der Doppelbindung im Molekül zu schließen.

Außerdem konnten wir mit Hilfe der UV-Absorption die Verseifung der beiden isomeren Diäthylstilböstrol-dipropionate verfolgen. Nach diesen Versuchen scheint die Darstellung des reinen cis-Diäthylstilböstrols infolge seines Phenolcharakters prinzipiell nicht möglich zu sein.

Eigentümliche Ergebnisse bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen der geometrisch isomeren Diäthylstilböstrol-dipropionate Ia, über die der eine von uns *(J. D.)* später berichten wird und die nicht im Einklang mit den bisher angenommenen Konfigurationen standen, waren der Anlaß, uns neuerlich mit den Isomerieverhältnissen bei diesen Verbindungen zu befassen.

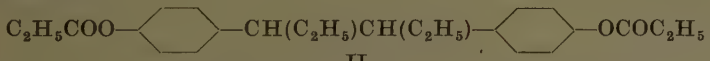
3,4-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexen-(3) (Ib) sollte in zwei geometrischen Isomeren (cis-trans-Isomeren) auftreten. Die trans-Verbindung ist das bekannte



Ia $R = -CO-C_2H_5$
Ib $R = H$

synthetische Östrogen, das in der Literatur als Diäthylstilböstrol oder kurz als Stilböstrol bezeichnet wird. Der Beweis für die trans-Konfiguration dieses Stoffes wurde einerseits von *Wessely* und *Welleba*[1] durch vergleichende Hydrierungsversuche, anderseits von *Carlisle* und *Crowfoot*[2] durch Röntgenuntersuchungen erbracht.

Das cis-Diäthylstilböstrol ist bisher nicht rein erhalten worden. Ein Derivat dieses Stoffes, der Dipropionsäureester, wurde zunächst ohne Sicherstellung der Konstitution und Konfiguration isoliert[3; 4]. *Wessely* und Mitarbeiter[5; 6] haben durch Ozonspaltung der beiden Diäthylstilböstroldipropionate vom Schmp. 107° bzw. 79° die Lage der Doppelbindung in diesen Verbindungen festgelegt. In beiden Fällen erhielten sie als Reaktionsprodukt das Propionat des p-Oxypropiophenons, die oben erwähnten Propionate müssen also cis-trans-Isomere sein. Für das Dipropionat vom Schmp. 107° wurde die trans-Konfiguration bestimmt[2], daher muß dem zweiten Isomeren vom Schmp. 79° die cis-Konfiguration zukommen. Im Einklang mit diesem Befund stehen die Ergebnisse der Hydrierungsversuche von *Wessely* und *Welleba*[1]. Aus dem Dipropionat vom Schmp. 107° entsteht dabei fast reines racemisches 3,4-Di-(p-propionoxyphenyl)-n-hexan (II) und aus dem Dipropionat vom Schmp. 79° wird die entsprechende Mesoform gebildet[5].



II

Dodds und andere[7] beschrieben schon in ihren ersten Arbeiten über Diäthylstilböstrol ein „Pseudo-Diäthylstilböstrol" vom Schmp. 151°, das physiologisch viel schwächer wirksam ist als jenes. Die Pseudoverbindung gab bei der katalytischen Hydrierung überwiegend die Mesoform von 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexan; im Gegensatz dazu konnte aus trans-Diäthylstilböstrol dabei das entsprechende Racemat gewonnen werden. Daher wurde zunächst dem Pseudo-Diäthylstilböstrol die cis-Konfiguration zugeschrieben[8]. Diese Schlußfolgerung ist jedoch nicht richtig, wie *Wessely* und Mitarbeiter[6] festgestellt haben. Sie unterwarfen nämlich die Verbindung vom Schmp. 151°

---

[1] *F. Wessely* und *H. Welleba*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 777 (1941).
[2] *C. H. Carlisle* und *D. Crowfoot*, J. Chem. Soc. London **1941**, 6.
[3] *E. Peteri*, Chem. Zbl. **1943 I**, 399.
[4] *E. Walton*, *G. Brownlee*, *E. C. Dodds* und *R. Robinson*, Nature **151**, 305 (1943).
[5] *F. Wessely*, *A. Bauer* und *E. Kerschbaum*, Naturwiss. **31**, 417 (1943).
[6] *F. Wessely*, *E. Kerschbaum*, *A. Kleedorfer*, *F. Prillinger* und *E. Zajic*, Mh. Chem. **73**, 127 (1940).
[7] *E. C. Dodds*, *L. Golberg*, *W. Lawson* und *R. Robinson*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **127**, 140 (1939).
[8] *S. Bernstein* und *E. S. Wallis*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2871 (1940). — *A. A. Plentl* und *M. T. Bogert*, ibid. **63**, 989 (1941).

(153°) der Ozonolyse und konnten die Spaltung in Acetaldehyd und Äthyldesoxyanisoin beobachten; das bedeutet aber, daß diesem Stoff die Struktur III zukommen muß und nicht die eines cis-Diäthylstilböstrols.

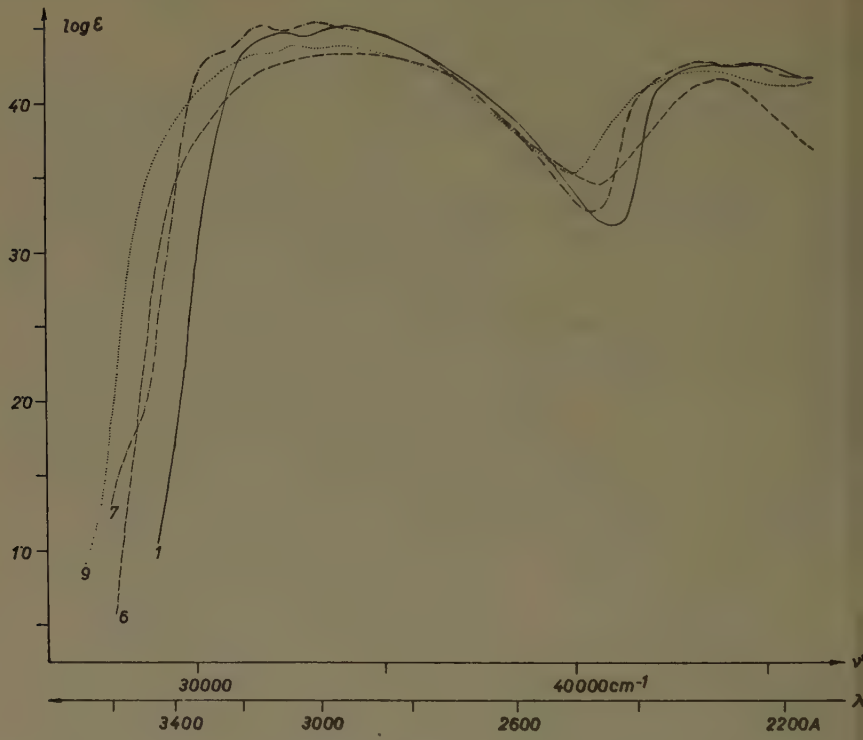
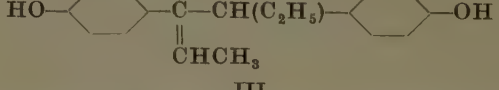


Abb. 1.
1: trans-Stilben,
6: o,o'-Dimethylstilben,
7: p,p'-Dimethylstilben,
9: o,o',p,p'-Tetramethylstilben
} in Hexan.

Bei der Hydrierung der Pseudoverbindung wurde allerdings ebenfalls überwiegend Mesoform des Hexöstrols, entsprechend der Formel II, gebildet[5, 9].



III

[9] Wir sind auf die Frage der Konfiguration des Diäthylstilböstrols und seiner Isomeren [*U. V. Solmssen*, Chem. Rev. **37**, 481 (1945)] nochmals näher eingegangen, weil sich in der Literatur noch immer Irrtümer in der Bezeichnung obengenannter Verbindungen vorfinden. Z. B. *P. Karrer* Lehrbuch der organischen Chemie, S. 783. Verlag G. Thieme, Leipzig (1950) *J. Jaques*, Bull. soc. chim. France [5] **16**, 411 (1949); *H. v. Euler* und *E. Adler* Chem. Abstr. **39**, 1638_6 (1945).

Alle Versuche, ausgehend vom cis-Diäthylstilböstrol-dipropionat (Schmp. 79°) andere cis-Verbindungen rein herzustellen, z. B. das freie Phenol oder den cis-Dimethyläther, haben erstaunlicherweise keinen Erfolg gehabt[3–5]. Um weitere Erkenntnisse über die Isomerie der 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexene zu gewinnen, haben wir in der vorliegenden Arbeit 1. die UV-Absorption verschiedener substituierter Stilbene gemessen und uns 2. mit der Verseifung der beiden Diäthylstilböstrol-dipropionate näher befaßt.

Die UV-Spektren von Stilben und seinen Derivaten sind schon von zahlreichen Autoren untersucht worden[10–16]; die Aufnahmen wurden aber in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt bzw. erfolgte in einigen Arbeiten keine oder nur eine unvollständige Wiedergabe der Absorptionskurven. Wir haben daher einige Messungen wiederholt und darüber hinaus weitere Verbindungen in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen.

Beim Vergleich der UV-Spektren fällt zuerst der deutliche Unterschied zwischen jenen des Stilbens und seiner Kernsubstitutionsprodukte (Abb. 1 und 2 und Kurve *12* der Abb. 3) einerseits und der α,β-substituierten Stilbene (Abb. 4 und Kurven *13* und *14* der Abb. 3) anderseits auf.

Beim Stilben und seinen p,p'-Kernsubstitutionsprodukten liegen nach den Messungen von *Calvin*[15] die Maxima der langwelligsten Bande der trans-Form bei längeren Wellen und größeren Extinktionskoeffizienten als bei der cis-Form. Vgl. auch [10]. Der Unterschied in der Wellenlänge beträgt dabei etwa 100 bis 200 Å, die ε-Werte der trans-Form sind etwa $1^1/_2$mal so groß wie die der cis-Form.

Bei den von uns erneut gemessenen Absorptionsspektren der p,p'-Dimethoxystilbene[10] erscheint dieser Extinktionsunterschied der Maxima kleiner als bei den von *Calvin* gemessenen Substanzen (Abb. 2, Kurven *16* und *17*).

Einführung von Methylgruppen in die 4,4'- bzw. 3-Stellung der Benzolringe des Stilbens[17] führt zu einer bathochromen Verschiebung der langwelligsten Bande bei etwa gleichbleibenden Extinktionskoeffizienten (Abb. 1, Kurve *7*; Abb. 2, Kurven *8* und *11*). Das 2,2'-Dimethyl-

---

[10] *F. Wessely, A. Bauer, Ch. Chwala, I. Plaichinger* und *R. Schönbeck*, Mh. Chem. **79**, 596 (1948).

[11] *E. A. Braude*, J. Chem. Soc. London **1949**, 1902.

[12] *H. Suzuki*, Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 145 (1952).

[13] *B. Arends*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1936 (1931).

[14] *R. N. Beale* und *E. M. F. Roe*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2302 (1952); vgl. auch J. Chem. Soc. London **1953**, 2755.

[15] *M. Calvin* und *H. W. Alter*, J. Chem. Physics **19**, 765 (1951).

[16] *Chr. Wiegand* und *E. Merkel*, Ann. Chem. **557**, 242 (1947).

[17] *E. Späth*, Mh. Chem. **35**, 463 (1914).

stilben und das 2,2′,4,4′-Tetramethylstilben (Abb. 1, Kurven *6* und *9*) zeigen eine Rotverschiebung des langwelligen Steilabfalles der ersten Hauptbande bei gleichzeitiger Erniedrigung der Extinktionskoeffizienten.

Trans-Stilben und die oben genannten p,p′-substituierten trans-Stilbene zeigen eine auffallende Aufspaltung der langwelligen Absorptionsbande. Nach *Kortüm*[18] ist dieser Struktureffekt dem ebenen und starren

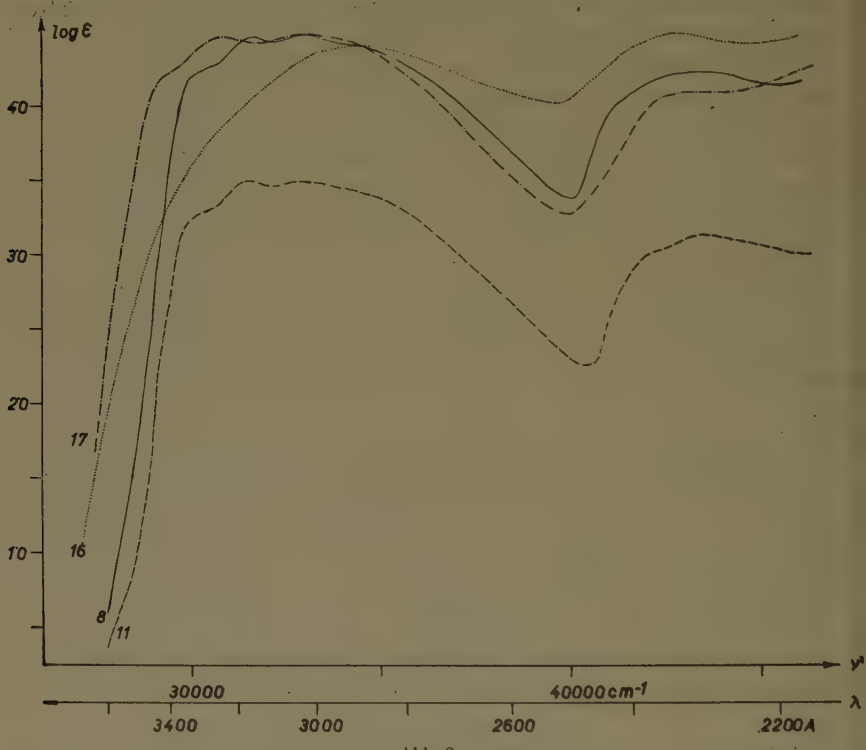


Abb. 2.
8: p,m,p′-Trimethylstilben,
11: p-Chlor-p′-methylstilben,
16: cis-p,p′-Dimethoxystilben,
17: trans-p,p′-Dimethoxystilben
} in Hexan.
Bei Kurve *11* ist der Nullpunkt des Ordinatenmaßstabes bei $\log \varepsilon = -1$ der Abbildung.

Bau dieser Verbindungen zuzuschreiben. Es erscheint jedoch nicht angängig, darüber hinaus aus dem Fehlen dieser Aufspaltung auf einen unebenen Molekülbau zu schließen. Die Spektren von trans-p-Methoxy-p′-nitrostilben[15] und von 2,2′-Dimethylstilben (Abb. 1, Kurve *6*) zeigen diese Aufspaltung nicht. Sie dürften aber trotzdem eben gebaut sein, da sonst eine deutliche Blauverschiebung der ersten Hauptbande im Vergleich zum trans-Stilben und seinen p,p′-Kernsubstitutionsprodukten

[18] *G. Kortüm*, Naturwiss. **38**, 274 (1951).

auftreten müßte. Das 2,4,6-Trimethylstilben[14] zeigt dagegen eine Hauptbande, die bei kleineren Extinktionswerten stark zu kürzeren Wellen verschoben ist. Dies rührt vermutlich von einem nicht planaren Bau dieses Stilbenderivats her.

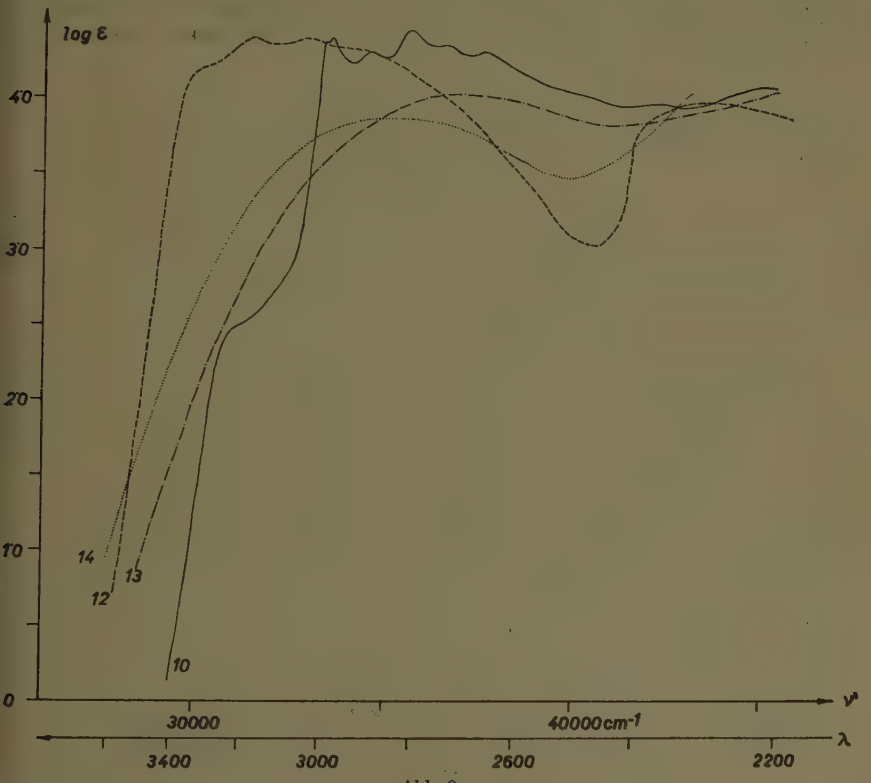


Abb. 3.

10: Tolan,
12: p,p'-Dichlorstilben,
13: trans-α,β-Dichlorstilben,
14: cis-α,β-Dichlorstilben
} in Hexan.

Die Aufspaltung der langwelligen Bande bei den Verbindungen 7, 8, 9, 11 und 12 rechtfertigt die Annahme, daß diese trans-Konfiguration besitzen. Bei der Verbindung 6 ist eine solche Annahme, wie gezeigt, nicht möglich, wohl kann aber hier aus der Lage des Spektrums gegenüber jenem des trans-Stilbens die trans-Konfiguration angenommen werden.

Liegen zwei geometrisch isomere, kernsubstituierte Stilbene vor, so erscheint nach dem vorstehend Gesagten eine Zuordnung der sterischen Konfiguration mit Hilfe der UV-Spektren sinnvoll. Auch eine analytische Bestimmung beider Isomeren nebeneinander ist bei Kenntnis der UV-Spektren der beiden Reinstoffe möglich und erstmalig von *Calvin*[15]

angewendet worden. Die Wahl der Wellenlänge ist bei der analytischen Anwendung in weiten Grenzen variierbar, da sich die Spektren der eben gebauten trans-Verbindungen stark von denen der nicht planar gebauten cis-Isomeren unterscheiden.

Was die α,β-disubstituierten Stilbene (Abb. 3, Kurven *13* und *14* und Abb. 4) betrifft, so unterscheiden sich ihre UV-Spektren, wie oben

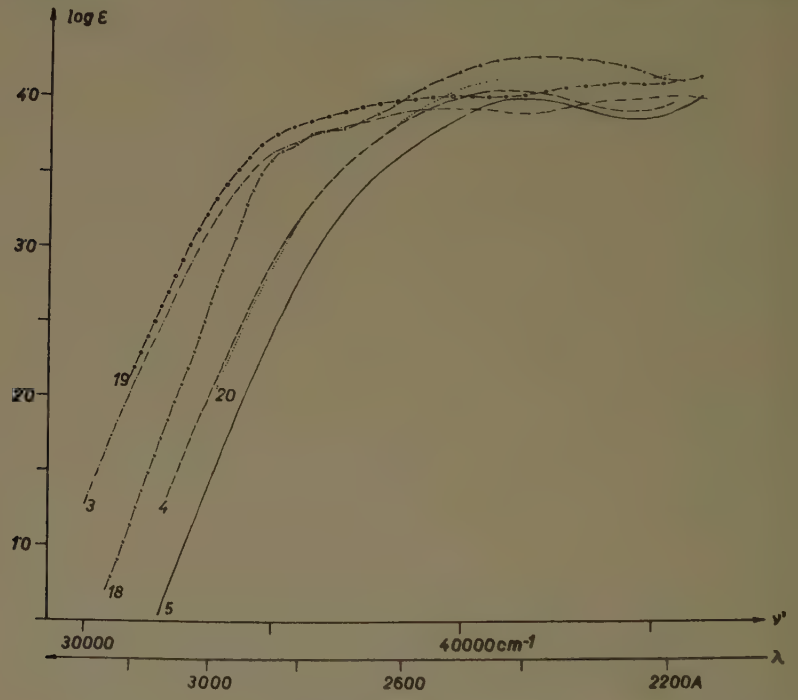


Abb. 4.
3: cis-α,β-Dimethylstilben,
4: trans-α,β-Dimethylstilben,
5: trans-α,β-Diäthylstilben,
18: trans-p,p'-Dimethoxy-α,β-diäthylstilben,
19: cis-Diäthylstilböstrol-dipropionat,
20: trans-Diäthylstilböstrol-dipropionat
} in Hexan.

erwähnt, deutlich von denen des Stilbens und seiner Kernsubstitutionsprodukte. Der Abfall der langwelligen Bande ist bei α,β-substituierten Stilbenen, gleichgültig, ob es sich um die cis- oder trans-Form handelt, stark hypsochrom verschoben; vgl. [11]. Allgemein wird diesen Verbindungen daher ein unebener Bau zugeschrieben. Das langwellige Maximum ist häufig sehr flach ausgebildet und liegt bei tieferen Werten der Extinktionskoeffizienten als beim Stilben.

Da der unebene Bau hier sowohl der trans- als auch der cis-Verbindung zukommt, ist der spektrale Unterschied weniger ausgeprägt

als bei den Stoffen mit nichtsubstituierter Äthylendoppelbindung. Die trans-Formen zeigen auch hier etwas größere Extinktionswerte; die Erklärung *Försters*[19] für die stärkere Absorption des trans-Stilbens gegenüber seinem cis-Isomeren kann aber auf die uneben gebauten α,β-substituierten Stilbene nicht ohne weiteres angewendet werden. Eine Aufspaltung der ersten Hauptbande konnten wir in keinem Falle beobachten.

Die zusätzliche p,p'-Substitution zeigt ebenso wie bei der ersten Gruppe von Stilbenderivaten einen bathochromen Effekt, und zwar besonders im langwelligen Abfall der Hauptbande (Abb. 4, Kurve *5* im Vergleich mit Kurven *18* und *20*).

Auch die Spektren des trans- und cis-α,β-Dichlorstilbens (Abb. 3, Kurven *13* und *14*) fügen sich zwanglos in diese Gruppe ein. Wir müssen also auch bei den α,β-disubstituierten Chlorstilbenen nichtplanaren Bau des Moleküls annehmen. *Suzuki*[12] hat bei α,β-dialkylierten Stilbenen aus der Lage des Hauptmaximums den Winkel berechnet, um den die Benzolringe aus der koplanaren Lage abweichen, und ihn im Falle des Dimethylstilbens mit dem Winkel verglichen, der sich aus den geometrischen Daten dieses Moleküls ergibt. Er konnte sich dabei auf röntgenographische Messungen am Dimethylstilben stützen.

Wir haben eine analoge Berechnung für das trans-α,β-Dichlorstilben angestellt. Aus der Lage des Maximums errechnet sich nach *Suzuki*[12] ein Winkel von 38°. Für die rein geometrische Berechnungsart des Winkels mußten wir Annahmen über die Lage der Atome im Molekül machen, da das Dichlorstilben noch nicht röntgenographisch untersucht wurde; Wirkungsradius des Chloratoms: 1,55 Å, C—Cl-Abstand: 1,69 Å; die übrigen Daten wurden mit denen des Dimethylstilbens übereinstimmend eingesetzt. Der sich daraus ergebende Winkel von 44° stimmt mit dem ersten nicht so gut wie bei *Suzuki* überein, im Hinblick auf die Unsicherheit der Annahmen erscheint jedoch die Übereinstimmung zufriedenstellend.

Das cis-α,β-Dichlorstilben konnte allerdings in Widerspruch zu anderen Autoren[20] nicht schmelzpunktsrein dargestellt werden. Wie wir im experimentellen Teile näher ausführen, kann die Beimengung in ihrer Konstitution nicht wesentlich von cis-Dichlorstilben verschieden sein, und wir nehmen an, daß die von uns gemessene Absorptionskurve für das cis-α,β-Dichlorstilben sehr ähnlich der des reinen Produkts verlaufen muß[21].

---

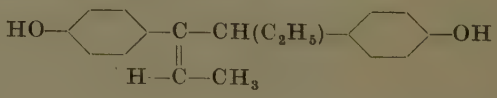
[19] *Th. Förster*, Z. Elektrochem. **45**, 548 (1939).

[20] *E. Bergmann*, J. Chem. Soc. London **1936**, 402. — *T. W. J. Taylor* und *A. R. Murray*, ibid. **1938**, 2078.

[21] Das von *Arends* (l. c.) gemessene UV-Spektrum des cis-α,β-Dichlorstilbens kann nicht richtig sein.

Die Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren der cis- und trans-Formen sind hier weit weniger ausgebildet als in der Gruppe des Stilbens und seiner Kernsubstitutionsprodukte, weil beide Stereoisomeren uneben gebaut sind. Auffallend ist lediglich die starke Blauverschiebung im Abfall des Hauptmaximums des trans-Isomeren gegenüber der cis-Verbindung; hier können die Spektren auch für eine analytische Bestimmung beider Isomeren nebeneinander ausgenützt werden. Der Unterschied ist jedoch nicht ausreichend für eine sichere Zuordnung der sterischen Konfiguration allein auf Grund der UV-Spektren. Immerhin kann man in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Wessely*[5, 10] über das Diäthylstilböstrol-dipropionat, Schmp. 79°, diesem Stoffe die cis-Konfiguration zuschreiben.

Außer den im vorstehenden erörterten α,β-Diäthylstilbenderivaten haben wir auch die dazu isomeren 3,4-Diphenyl-n-hexen-(2)-Abkömmlinge untersucht. Als Vertreter dieser Verbindungsklasse sind in der Abb. 5, Kurven *23* und *24*, die Spektren der beiden stereoisomeren 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexene-(2) wiedergegeben. Die Vorbande bei etwa 2850 Å muß wohl dem ω-Methyl-styryl-Chromophor zugeschrieben werden. Sie ist bei dem Produkt vom Schmp. 153° deutlicher ausgeprägt als bei der isomeren Verbindung (Schmp. 143°), der langwellige Steilabfall der ersteren Verbindung liegt bei kürzeren Wellen als jener des niedrigerschmelzenden Produktes, und schließlich hat die Extinktion des Hauptmaximums der Substanz vom Schmp. 153° einen höheren Wert. Die deutliche Ausprägung des Vormaximums im Spektrum der höherschmelzenden Verbindung spricht dafür, daß hier der ω-Methyl-styryl-Rest ebener angeordnet ist. Daher möchten wir annehmen, daß dem Stoff vom Schmp. 153° eine Konfiguration zukommt, in der die an der Äthylendoppelbindung befindlichen CH_3- und Oxyphenylgruppen zueinander in trans-Stellung stehen (IV). Damit im Einklang steht auch der höhere Extinktionskoeffizient des Hauptmaximums.



IV

Auch in der Verbindungsklasse der Hexen-(2)-Derivate ist ähnlich den α,β-substituierten Stilbenen der Unterschied der Spektren der geometrisch isomeren Stoffe nicht sehr deutlich ausgeprägt. Das erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß bei den Hexen-(2)-Derivaten die Konstellationsverhältnisse der beiden geometrisch isomeren Verbindungen nicht so stark verschieden sind wie bei cis- und trans-Stilben.

Die zweite Gruppe der mit Diäthylstilben und seinen Derivaten isomeren Verbindungen, nämlich die Abkömmlinge des 3,4-Diphenyl-n-

hexens-(1), zeigt, wie aus einer Arbeit von *Kharasch*[22] hervorgeht, UV-Spektren ähnlich denjenigen der entsprechenden Hexanderivate (Abb. 5, Kurven *21* und *22*). Die Übereinstimmung der Spektren der beiden genannten Stoffklassen ist hier nicht verwunderlich, da die Äthylen-

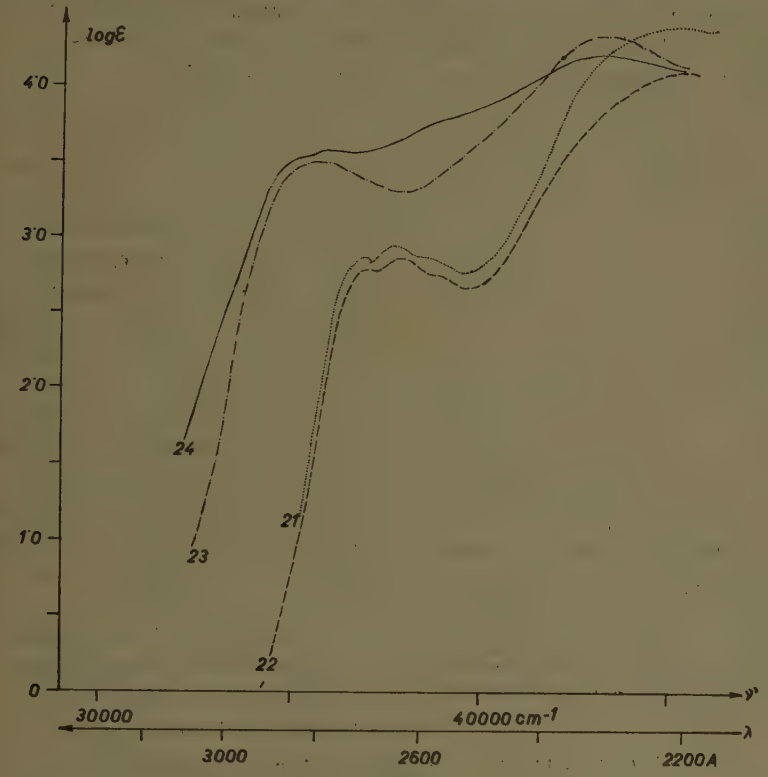


Abb. 5.
21: Hexöstroldipropionat – Mesoform, } in Hexan.
22: Hexöstroldipropionat – Racemform }
23: 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexen-(2), Schmp. 153°, } in Äthanol.
24: 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexen-(2), Schmp. 143° }
23 und *24* wurden wegen ihrer geringen Löslichkeit in Hexan in Äthanol aufgenommen.

doppelbindung zu keinem der beiden Phenylreste in Konjugation steht und daher auch keinen Anlaß zum Auftreten eines speziellen Chromophors im längerwelligen UV-Gebiet gibt. Die Vorbande im Gebiete von 2700 Å muß den beiden isolierten Phenylchromophoren zugeschrieben werden. Der Unterschied der in Abb. 5 wiedergegebenen Spektren der stereoisomeren 3,4-Di-(p-propionoxyphenyl)-n-hexane ist erwartungsgemäß gering und steht im Einklang mit ähnlich geringen Verschiedenheiten in der UV-Absorption der beiden 2,3-Diphenylbernsteinsäuren[23].

[22] *M. S. Kharasch* und *M. Kleiman*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 11 (1943).
[23] *D. Biquard*, Ann. chim. **20**, 97 (1933).

Auf Grund der UV-Absorptionsspektren ist somit eine Zuordnung eines 3,4-Diphenylhexenderivats zur Reihe der Hexene mit verschiedener Anordnung der Doppelbindung ($\Delta 1$, $\Delta 2$ oder $\Delta 3$) möglich; das Spektrum gibt also darüber Aufschluß, ob die Äthylendoppelbindung mit zweien, einem oder keinem der Phenylreste in formaler Konjugation steht. Analoge Schlußfolgerungen dürften auch bei anderen Diphenyl-n-alkenen zulässig sein. Eine Bestimmung der sterischen Konfiguration der isomeren Hexen-(2)- bzw. Hexen-(3)-Derivate ist aus spektralen Daten nur bedingt möglich [bei 3,4-Diphenyl-n-hexen-(1) und seinen Substitutionsprodukten schließlich ist eine cis-trans-Isomerie ausgeschlossen].

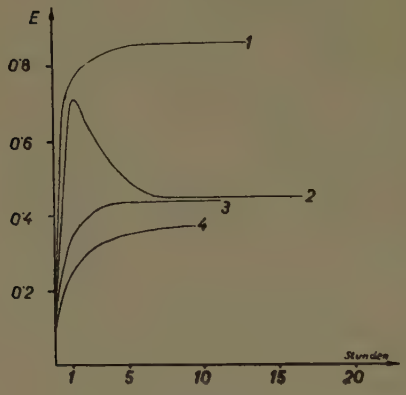


Abb. 6.
1: Verseifung des cis-Diäthylstilböstrol-dipropionats in 2 n alkohol. Ammoniak,
2: detto in 2 n alkohol. Schwefelsäure,
3: Verseifung des trans-Diäthylstilböstrol-dipropionats in 2 n alkohol. Ammoniak,
4: detto in 2 n alkohol. Schwefelsäure.
Alle Extinktionen sind bei 2900 Å, 1 cm Schichtdicke und einer Verseifungstemp. von 20° C gemessen.

Wie wir bereits eingangs angedeutet haben, führten alle *präparativen* Verseifungsversuche des cis-Diäthylstilböstrol-dipropionats zu uneinheitlichen Produkten des freien Phenols, in denen die trans-Verbindung in erheblicher Menge auftritt[4,5], obwohl Temperaturerhöhung über 80° hinaus und stark basische oder stark saure Verseifungsagenzien vermieden wurden.

Wir haben nun den Verlauf der Verseifung durch Messung der UV-Absorption bei 2900 Å (bei dieser Wellenlänge ist der Unterschied in der Absorption der cis- und trans-Verbindung genügend groß, $\Delta \log \varepsilon = 1{,}125$, vgl. Abb. 4) während der Reaktion verfolgt. Abb. 6 zeigt die Ergebnisse. Die alkalische Verseifung (Kurven *1* und *3*) zeigt bei trans- und cis-Propionat qualitativ denselben Verlauf, nur liegen die Extinktionswerte bei der cis-Verbindung höher. Erst im Laufe einiger Tage nimmt die Extinktion des Verseifungsproduktes des cis-Isomeren etwas ab, das heißt, es tritt eine Umwandlung oder Zersetzung ein. Auch die saure Verseifung des trans-Propionats zeigt noch keine Besonderheiten (Kurve *4* der Abb. 6). Anders bei der sauren Verseifung des cis-Propionats (Kurve *2*): Zunächst nimmt die Extinktion ähnlich wie bei der alkalischen Verseifung zu, das bedeutet, daß cis-Phenol primär gebildet wird, aber schon bevor die Verseifung beendet ist, tritt rasch ein Abfall der Extinktion ein, die einem Endwert ähnlich dem der trans-Verbindung zustrebt. Säuert man die alkalische Verseifungslösung der cis-Verbindung an, so tritt ebenfalls rasch Abnahme der Extinktion ein.

Auch der Vergleich der UV-Absorption der Propionate und deren alkalischer Verseifungsprodukte im untersuchten Wellenlängenbereich (3400 bis 2200 Å, Abb. 7) spricht für die Anwesenheit des cis-Phenols in alkalischer Lösung.

Bei der Verseifung des trans-Diäthylstilböstrol-dipropionats tritt eine bedeutende Rotverschiebung der UV-Absorption ein — das ent-

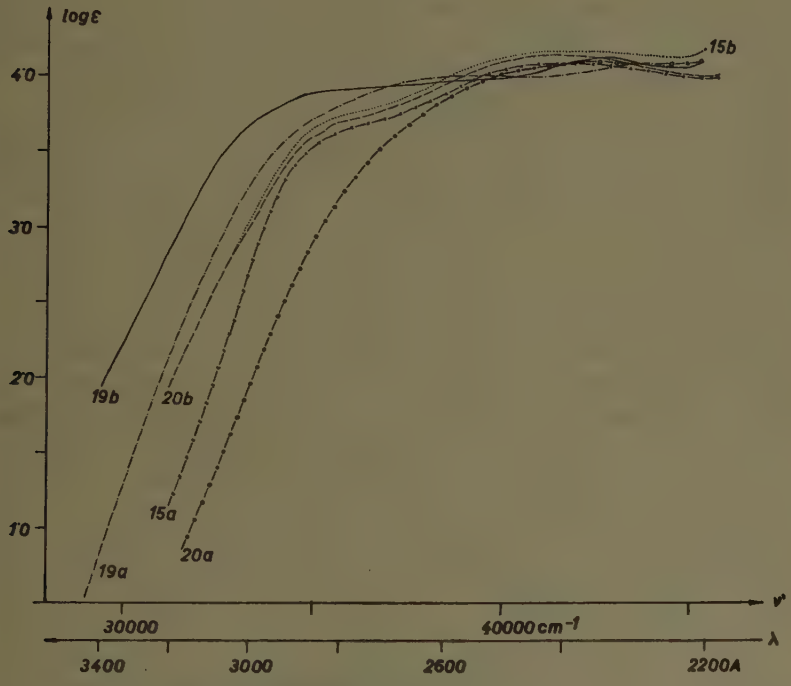


Abb. 7.
15a: trans-Diäthylstilböstrol in Alkohol,
15b: detto in 1 n alkohol. Ammoniak,
19a: cis-Diäthylstilböstrol-dipropionat in Alkohol,
19b: detto in 1 n alkohol. Ammoniak nach 24 Stdn. Verseifung,
20a: trans-Diäthylstilböstrol-dipropionat in Alkohol,
20b: detto nach Verseifung wie *19b*.

spricht der Zunahme der Extinktion während der Verseifung (Abb. 6) —, die von der längerwelligen Absorption des freien Phenols herrührt[24]. Das cis-Propionat (Kurve *19a*) zeigt nach der alkalischen Verseifung

[24] Den geringen Unterschied zwischen Kurve *15b* und *20b* (Abb. 7) scheint die Anwesenheit des Propionations auszumachen, derjenige zwischen Kurve *15a* und *b* zeigt den Einfluß einer pH-Erhöhung auf eine alkohol. Lösung des Diäthylstilböstrols.

ebenfalls eine gewisse, wenn auch kleinere Rotverschiebung des UV-Spektrums (Kurve *19b*). Wäre das Reaktionsprodukt ganz oder größtenteils trans-Diäthylstilböstrol, dann müßte die Absorption bei kürzeren Wellen als jene des unverseiften cis-Diäthylstilböstrol-dipropionats liegen, außerdem die für das trans-Diäthylstilböstrol charakteristische Inflexion bei etwa 2800 Å auftreten.

Wir schließen daraus, daß freies cis-Diäthylstilböstrol in alkalischer Lösung zumindest teilweise beständig ist, in saurer Lösung jedoch sehr rasch in das trans-Isomere umgewandelt wird. Da dem freien cis-Phenol saure Eigenschaften zugeschrieben werden müssen, erscheint es uns möglich, daß dieses prinzipiell nicht rein darzustellen ist.

Wir haben versucht (vgl. [5]), das in der alkalischen Verseifungslösung vorhandene cis-Phenol während oder unmittelbar nach der Verseifung durch Veresterung oder Verätherung zu stabilisieren. In den entsprechenden Reaktionsprodukten ist das Derivat des cis-Diäthylstilböstrols zwar vorhanden, aber stark mit trans-Isomerem verunreinigt. Die Reindarstellung des ölig anfallenden cis-Dimethyläthers ist uns trotz mehrerer Versuche nicht gelungen.

Abschließend möchten wir darauf hinweisen, daß cis-trans-Umlagerungen von Stilbenderivaten während Reaktionen, die nicht an der Äthylendoppelbindung angreifen, auch in anderen Fällen bekanntgeworden sind. So tritt z. B. bei der partiellen oder totalen Reduktion des p,p'-Dinitrostilbens[25] eine solche Isomerisation ein. Über den Mechanismus der Umlagerung des cis-Diäthylstilböstrols in saurer Lösung, die sicher über eine intermediäre Einfachbindung zwischen den beiden α- und β-C-Atomen verlaufen muß, wollen wir keine Hypothese aufstellen.

Experimenteller Teil*.

Die UV-Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde meist n-Hexan gewählt, jedoch ist der Einfluß des Lösungsmittels in der Reihe der Stilbene gering[11, 14]. Die Maxima sind bei den an der Äthylenbindung substituierten Derivaten in Hexan etwas flacher als in Alkohol. Eine analytische Auswertung der Absorption setzt bei den von uns untersuchten Verbindungen die Messung der Absorption besonders bei längeren Wellen voraus. Wir mußten einige bereits früher gemessene Absorptionskurven in diesem Bereich vervollständigen.

Trans-p,p'-Dichlorstilben. Es wurde nach dem von *Drahowzal*[26] angegebenen Verfahren hergestellt. Die Wasserabspaltung aus dem p,p'-Dichlortoluylenhydrat ergab nach unseren Erfahrungen bessere Ausbeuten, wenn

---

[25] *M. Calvin* und *R. E. Buckles*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3324 (1940).

[26] *F. Drahowzal*, Mh. Chem. **82**, 316 (1951).

* Der Fa. Sanabo, Wien XII, danken wir für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

man sie mit Eisessig-H_2SO_4 durchführt, da hier im homogenen Medium gearbeitet wird.

8 g Toluylenhydrat, gelöst in 30 ml Eisessig, wurden unter Zusatz von 0,75 ml konz. H_2SO_4 über Nacht am Wasserbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von blättchenförmigen Kristallen aus der Lösung. Nach dem Absaugen und Trocknen zeigten diese einen Schmp. von 171°, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol von 175 bis 176°; Ausbeute an Rohprodukt 7,25 g (97% d. Th.). Aus der Eisessigmutterlauge konnten noch geringe Mengen von trans-p,p'-Dichlorstilben gewonnen werden. Die Bildung des bisnun unbekannten cis-Isomeren tritt also bei diesem Darstellungsverfahren offensichtlich nicht ein.

Trans- und cis-α,β-Dichlorstilben. Die Darstellung wurde zunächst aus Benzotrichlorid nach *Busch* und *Weber*[27] durch Behandlung mit $^1/_2$%igem Pd-$CaCO_3$ und Hydrazinhydrat und nach *Blank*[28] durch Umsetzung mit Kupferpulver und nachfolgender Zinkstaubreduktion in Alkohol versucht. Im ersten Falle konnten nach den von *Busch* vorgeschriebenen Reaktionsbedingungen nur Tetrachlortolan gewonnen werden, das sich durch erneute Behandlung mit Pd-$CaCO_3$ und Hydrazinhydrat[27] in das Gemisch der isomeren Dichlorstilbene umwandeln ließ.

Die Reaktionsprodukte nach beiden Verfahren wurden nun der fraktionierten Kristallisation aus Alkohol unterworfen. Die ersten schwerlöslichen Anteile entsprechen dem trans-α,β-Dichlorstilben (nach mehrmaligem Umlösen Schmp. 144°). Die leichter löslichen Fraktionen kristallisierten in langen Nadeln; nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol, Methanol und Petroläther fielen gut ausgebildete, vollkommen einheitliche Kristalle aus, die zwischen 49 und 59° schmolzen.

Auch die Chromatographie an Al_2O_3 aus Benzol-Petrolätherlösung hatte keinen weiteren Trenneffekt zur Folge.

Durch Destillation des Tetrachlortolans mit Kupferpulver[29] erhielten wir neben trans-α,β-Dichlorstilben ein ähnliches Produkt vom Schmp. 48 bis 59° wie bei dem oben erwähnten Verfahren.

Bei der thermischen Umwandlung des transα,β-Dichlorstilbens nach *Janetzky*[30] erfolgte bei zirka 300° unter Normaldruck ziemlich rasche Destillation eines fast farblosen Öles, das in der Kälte erstarrte. Die Fraktionierung aus Alkohol ergab neben trans-α,β-Dichlorstilben Nadeln, die nach fraktionierter Vakuumdestillation (0,01 mm) und Umkristallisieren aus den oben genannten Lösungsmitteln den Schmp. 49 bis 59° zeigten. Da bei dieser Darstellungsweise die Bildung von konstitutionell stark verschiedenen Stoffen geringer als bei den oben genannten Verfahren sein dürfte, haben wir dieses Produkt für unsere Messungen verwendet. Daß es sich bei dem so dargestellten Produkt überwiegend um cis-α,β-Dichlorstilben handeln muß, geht aus einer Reihe von Beobachtungen hervor. Wäre die Beimengung Tolan, wie das von *Bergman*[20] diskutiert wurde, dann müßte das aus dem UV-Spektrum klar hervorgehen (Abb. 3, Kurve *10* zeigt das Spektrum des Tolans). Wie wir noch an anderer Stelle berichten werden, sprechen auch die UR-Spektren eindeutig für die Abwesenheit von Tolan. Auf Grund der Elementaranalyse verbleiben als denkbare Fremdstoffe trans-Stilben und trans-α,β-Dichlorstilben.

[27] *M. Busch* und *W. Weber*, J. prakt. Chem. **146**, 1 (1936).
[28] *A. Blank*, Ann. Chem. **248**, 1 (1888).
[29] *A. Onufrowitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 833 (1884).
[30] *E. F. J. Janetzky*, Österr. Chem.-Ztg. **44**, 242 (1941).

$C_{14}H_{10}Cl_2$. Ber. C 67,49, H 4,05, Cl 28,46.
Gef. C 67,12, H 4,16, Cl 29,50.

Trans-Stilben glauben wir auch ausschließen zu können, da dessen thermische Bildung aus trans-α,β-Dichlorstilben nur schwer verständlich ist. Wir möchten daher trotz aller Bedenken annehmen, daß trans-α,β-Dichlorstilben die anscheinend nur äußerst schwer oder nicht entfernbare Beimengung im cis-α,β-Dichlorstilben darstellt.

Die Bestrahlung des trans-α,β-Dichlorstilbens in Alkohol mit UV-Licht führte auch nicht zu einer teilweisen Umwandlung in das cis-Isomere.

Trans- und cis-α,β-Dimethylstilben. Die Darstellung wurde im wesentlichen wie von *Ott*[31] beschrieben aus Benzoin durchgeführt. Man erhält so in guter Ausbeute das trans-α,β-Dimethylstilben vom Schmp. 107°. Das leichterlösliche cis-Isomere kristallisiert aus der Mutterlauge der trans-Verbindung besonders bei langsamer Abkühlung in großen Kristallen aus. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol erhielten wir schließlich ein Produkt, dessen Schmp. bei 66 bis 67° lag[32].

Trans-α,β-Diäthylstilben. Die Literaturangaben über diesen Stoff sind keineswegs übereinstimmend[33]. Wir haben auf verschiedenen Wegen versucht, die Verbindung darzustellen, und zwar:

1. Ebenso wie die analogen Dimethylstilbene aus *Benzoin*[31; 32]:

$$C_6H_5—CHOH—CO—C_6H_5 \xrightarrow{C_2H_5MgJ} C_6H_5—CHOH—C(C_2H_5)OH—C_6H_5$$

$$\xrightarrow[H_2SO_4]{\text{verd.}} (C_6H_5)_2C(C_2H_5)CHO \xrightarrow{C_2H_5MgJ} (C_6H_5)_2C(C_2H_5)CHOHC_2H_5$$

$$\xrightarrow[H_2SO_4]{CH_3COOH} C_6H_5C(C_2H_5)=C(C_2H_5)C_6H_5$$

2. Aus *Desoxybenzoin*:

$$C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_5 \xrightarrow[C_2H_5ONa]{C_2H_5J} C_6H_5—CH(C_2H_5)CO—C_6H_5 \xrightarrow{C_2H_5MgJ}$$

$$C_6H_5—CH(C_2H_5)—C(C_2H_5)ON—C_6H_5 \xrightarrow[210°]{K_2S_2O_7} C_6H_5C(C_2H_5)=C(C_2H_5)C_6H_5$$

3. Aus *Propiophenon*[34]:

$$2\,C_6H_5COC_2H_5 \xrightarrow{Al—Hg} C_6H_5C(C_2H_5)OHC(C_2H_5)OHC_6H_5 \xrightarrow[1:1]{H_2SO_4:H_2O}$$

$$(C_6H_5)_2C(C_2H_5)COC_2H_5 \xrightarrow[C_2H_5OH]{Na} (C_6H_5)_2C(C_2H_5)CH(OH)C_2H_5 \xrightarrow[H_2SO_4]{CH_3COOH}$$

$$C_6H_5C(C_2H_5)=C(C_2H_5)C_6H_5.$$

Bei allen diesen Darstellungsweisen erhielten wir ölige Reaktionsprodukte, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Sie entsprechen der Analyse nach dem erwarteten Diäthylstilben,

[31] *E. Ott*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2124 (1928).

[32] Vgl. *H. Welleba*, Dissertation Univ. Wien (1940).

[33] *M. M. Rising* und *Tsoh-Wu Zee*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1699 (1928) — *Ramart-Lucas* und *Anagnostopoulos*, C. r. acad. sci., Paris **186**, 162 (1928). — *M. Rubin* und *H. Wishinsky*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1948 (1944) — *C. H. Carlisle* und *D. Crowfoot*, loc. cit.

[34] Vgl. *K. Sisido* und *H. Nozaki*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 776 (1948)

$C_{18}H_{20}$. Ber. C 91,47, H 8,53. Gef. C 91,54, H 8,52.

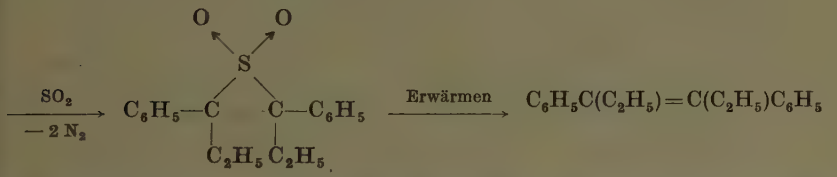
stellen also offensichtlich Isomerengemische dar. Zur weiteren Charakterisierung der Bestandteile wurde ozonisiert. Wir arbeiteten nach *Fischer*[35] im absol. Chloroform bei — 30° und konnten nach der reduktiven Spaltung der Ozonide Acetaldehyd als Dimedonverbindung und Propiophenon als Semicarbazon nachweisen. Ersterer stammt aus 3,4-Diphenyl-n-hexen-(2), letzteres aus trans- oder cis-Diäthylstilben.

Suzuki[12] hat aus einem öligen Reaktionsprodukt nach der Darstellung I eine geringe Menge trans-Diäthylstilben abtrennen können; das restliche Öl bezeichnete er als cis-Diäthylstilben. Dabei hat er aber die Anwesenheit der isomeren Hexen-(2)-Verbindungen nicht berücksichtigt, die dem cis-Diäthylstilben beigemengt sein müssen. Das von ihm gemessene Spektrum des cis-α,β-Diäthylstilbens muß daher dieser Mischung zugeschrieben werden.

Reines trans-α,β-Diäthylstilben vom Schmp. 72° konnten wir nach dem Verfahren von *Vargha* und *Kovacs*[36] gewinnen:

$$2\,C_6H_5COC_2H_5 \xrightarrow[100°]{NH_2—NH_2 \cdot H_2O} \underset{\text{A.}}{C_6H_5C(C_2H_5)=N—N=C(C_2H_5)C_6H_5}$$

$$\xrightarrow[130°]{NH_2NH_2} 2\,C_6H_5C(C_2H_5)=N—NH_2 \xrightarrow{HgO} 2\,C_6H_5C(C_2H_5)=N \rightleftarrows N$$



Die Aufarbeitung des nach der letzteren Umsetzung anfallenden Gemisches aus Propiophenonazin (A) und α,β-Diäthylstilben gelingt nach unseren Erfahrungen entweder durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol, in dem das Diäthylstilben schwerer löslich ist als das Azin, oder durch Vakuumsublimation bei 50 bis 60°/0,01 mm.

Trans- und cis-Diäthylstilböstrol-dipropionat. Die Darstellung erfolgte, wie von *Wessely* und Mitarb.[10] angegeben, aus trans-Diäthylstilböstrol vom Schmp. 172° mit Propionsäureanhydrid. Leider scheiterten auch neuerliche Versuche, eine bessere Trennungsmethode für die beiden Isomeren durch Adsorptionschromatographie zu finden, so daß wir auch hier wieder auf das mühevolle Ausklauben angewiesen waren.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.

Dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, sind wir für seine zahlreichen Anregungen und die Unterstützung, die er unserer Arbeit zuteil werden ließ, zu Dank verpflichtet.

---

[35] *F. G. Fischer, H. Düll* und *L. Ertel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1467 (1932).

[36] *L. v. Vargha* und *E. Kovacs*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 794 (1942).

Ultrarotspektroskopischer Beitrag zur Struktur des Dehydro-tetrachlor-p-kresols und seiner Umwandlung in Lösung.

Von

Herbert Hoyer und **Georg Schmidutz.**

Aus den Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Sept. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Das feste gelbe Dehydro-tetrachlor-p-kresol und eine damit bereitete Tetrachlorkohlenstofflösung wurden ultrarotspektroskopisch untersucht. Im Spektrum des festen Stoffes gibt es eine starke Carbonylbande. Eine reine Peroxydformel ist mit diesem Befund nicht zu vereinbaren, wenn dem festen Stoff nur eine einzige Konstitutionsformel zugeordnet werden darf.

Durch schnelles Registrieren kleiner Spektralbereiche läßt sich die Umwandlung des Radikals des Dehydro-tetrachlor-p-kresols verfolgen und sein Spektrum von dem eines Umwandlungsproduktes unterscheiden. Die Existenz wenigstens einer Ketoform in der Lösung wird nachgewiesen.

Die Radikalumwandlung in Tetrachlorkohlenstoff führt nicht sofort zu den chemisch gefaßten Endprodukten, sondern zu einem bisher unbekannten instabilen langlebigen Zwischenprodukt, das Oxy- und Carbonylgruppen enthält. Ob es sich um eine einheitliche Molekülsorte handelt, bleibt offen.

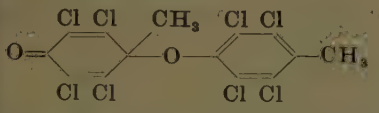
Die Konstitution des festen Dehydro-tetrachlor-p-kresols und seine Umwandlung in Lösung sind noch nicht völlig aufgeklärt. Unsere eigene Arbeit zur Aufhellung dieses Gebietes wurde durch äußere Umstände unterbrochen. Wir halten es jedoch für angebracht, über sie zu berichten, da sie zur Feststellung einiger Tatsachen führte, die bei Überlegungen über die Konstitution des Dehydro-tetrachlor-p-kresols und seiner Umwandlungsprodukte berücksichtigt werden sollten.

A. Zur Konstitution des Dehydro-tetrachlor-p-kresols[1].

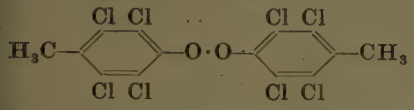
Im Jahre 1920 haben *Pummerer* und *Cherbuliez* für die feste zitronengelbe Verbindung, die durch Einwirkung von Methanol auf Tetrachlor-

[1] Über die Chemie des Dehydro-tetrachlor-p-kresols siehe *R. Pummerer, G. Schmidutz* und *H. Seifert*, Chem. Ber. 85, 535 (1952).

p-kresol-chinitrol entsteht, ohne nähere Untersuchung die folgende Chinolätherformel



angenommen, während neuerdings *Pummerer* und Mitarbeiter die Vermutung aussprachen, daß der Hauptmasse des festen gelben Körpers eine Peroxydformel zukomme[1]:



Die Ultrarotspektroskopie sollte die Entscheidung ermöglichen, ob mit der Anwesenheit von C=O-Gruppen zu rechnen ist oder nicht. Daher wurde das Ultrarotspektrum des festen gelben Körpers kurz nach seiner Präparation aufgenommen, wobei die Einbettungstechnik für feste Substanzen mit Kaliumbromid als Einbettungsmittel[2] angewendet wurde. Beim Spektroskopieren nach der Doppelstrahlmethode mit dem Ultrarotspektrophotometer Modell 21 der Perkin-Elmer-Corporation wurde ein leerer Kaliumbromidpreßling in den Vergleichsstrahl gestellt. Im Ultrarotspektrum der festen gelben Substanz (Abb. 1) gibt es eine starke C=O-Bande bei 5,98 μ. Eine OH-Bande haben wir nicht gefunden. Auch die unten beschriebene ultrarotspektroskopische Untersuchung der Tetrachlorkohlenstofflösung des Dehydro-tetrachlor-p-kresols führt nicht zum zwingenden Schluß, daß im Dehydro-tetrachlor-p-kresol eine Oxygruppe existiert. Wir möchten jedoch in diesem Punkte die Untersuchung der festen Substanz vorsichtig bewerten, da sie zu unseren ersten Versuchen mit der Kaliumbromid-Einbettungstechnik gehörte. Wenn der

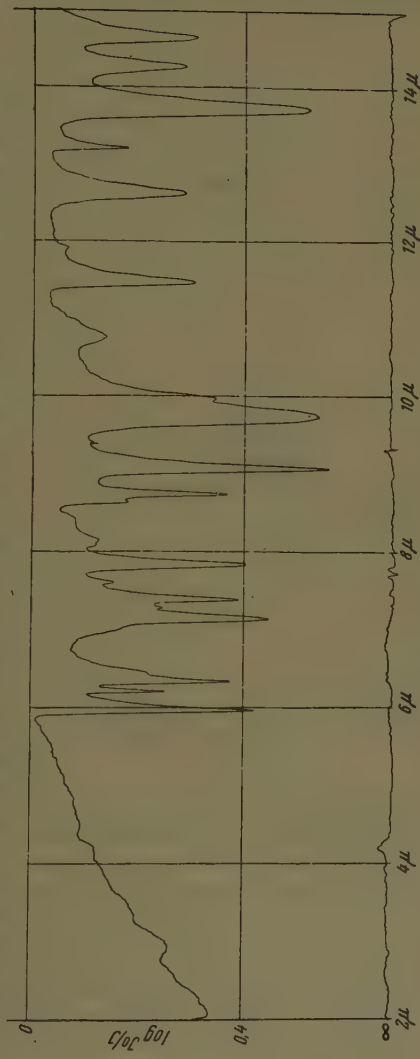


Abb. 1. UR-Spektrum des festen Dehydro-tetrachlor-p-kresols.

[2] *U. Schiedt*, Z. Naturforsch. 8 b, 66 (1953).

festen gelben Substanz nur eine einzige Strukturformel zukommt[3], so müßte die Peroxydformel ausscheiden, da wir ein positives Kennzeichen für eine Formulierung mit (wenigstens) einer C=O-Gruppe gefunden haben.

B. Zur Umwandlung des Dehydro-tetrachlor-p-kresols in Lösung.

Beim Auflösen des festen Dehydro-tetrachlor-p-kresols z. B. in Tetrachlorkohlenstoff bildet sich eine unbeständige gelbe Lösung. Wir haben versucht, Teile des Spektrums der gelösten gelben Verbindung, die nach *Pummerer* als Radikal anzusehen ist, möglichst kurze Zeit nach dem Zerfall des Kristallgitters zu fassen, was mit folgender Technik gelang:

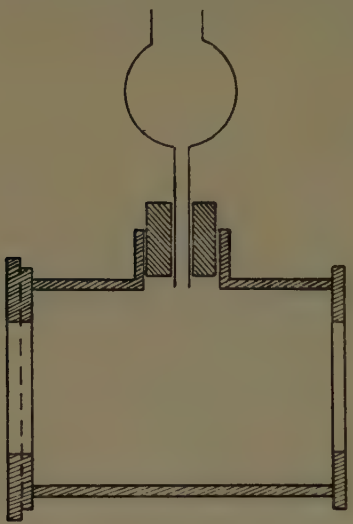


Abb. 2.

Technik der Aufnahme der Ultrarotspektren.

Eine mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllte Küvette (Schichtdicke 2 cm; Steinsalzfenster) mit breiten Einfüllstutzen und aufgesetzter Glaskugel (Abb. 2) wurde an das Ultrarotspektrophotometer Modell 21 der Perkin-Elmer-Corporation angesetzt und das Spektrometer auf den Anfang des kleinen Wellenlängenbereiches eingestellt, der jeweils untersucht werden sollte. Eine beliebige, jedoch hinsichtlich der Durchlässigkeit der zu spektroskopierenden Lösung passende Menge der gelben festen Substanz (nicht gewogen) wurde in ein schmales Glasrohr gedrückt, das in die Küvette eingeführt werden sollte. Durch einen Preßluftstoß ließ sich die feste Substanz in die Küvette einbringen und im Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff) aufwirbeln. Gleichzeitig wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt und nach Entfernen des Glasrohres aus der Küvette die Registrierung des Ultrarotspektrums begonnen. Die Zeit des Durchganges durch die Maxima der interessierenden Banden wurde abgelesen, das Spektrometer schnell zurückgestellt und die Bande von neuem registriert. Auf diese Weise konnte ein Bandenpaar innerhalb von $\sim$ 12 Sek. erfaßt werden. Das Lösungsmittelspektrum wurde dabei durch eine Zelle mit Tetrachlorkohlenstoff im Vergleichsstrahl herauskompensiert.

Diskussion der Spektren.

In Abb. 3 sind die Befunde im Bereiche der C=O-Valenzschwingung wiedergegeben.

[3] *Pummerer* und Mitarbeiter lassen die Frage nach der Einheitlichkeit der gelben Substanz offen. Siehe hierzu *R. Pummerer, G. Schmidutz* und *H. Seifert*, Chem. Ber. **85**, 542 (1952).

Abb. 3. Carbonylbanden. In der Liste sind die Zeiten angegeben, zu welchen das rechts liegende Bandenmaximum registriert wurde. Das linke Bandenmaximum wurde etwa 1,5 Sek. vorher registriert. Beginn links. *1.* 12,4″, *2.* 43,4″, *3.* 1′ 16″, *4.* 1′ 51″, *5.* 2′ 38,6″, *6.* 3′ 22″, *7.* 4′ 30″, *8.* 5′ 12″, *9.* 7′ 13″, *10.* 9′ 55, *11.* 12′ 11″, *12.* 16′ 24″, *13.* 20′ 14″, *14.* 23′ 41″, *15.* 26′ 31″, *16.* 38′ 48″.

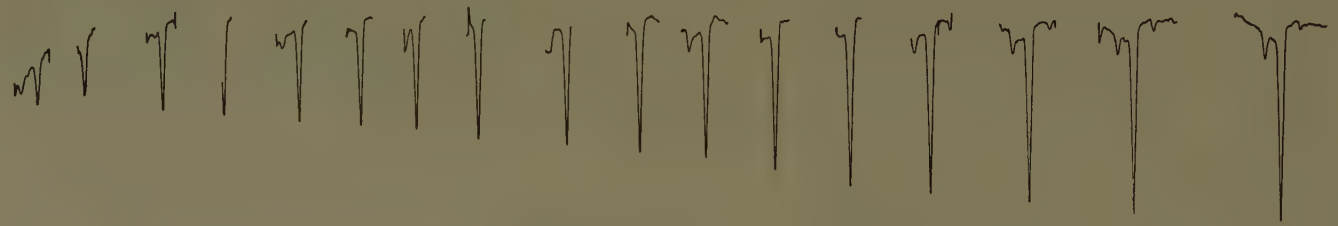


Abb. 4. Hydroxylbande. Registrierzeiten (Beginn links). *1.* 25″, *2.* 40″, *3.* 65″, *4.* bis *5.* 87″, *6.* 103″, *7.* 120″, *8.* 136″, *9.* 158″, *10.* 187″, *11.* 220″, *12.* 324″, *13.* 460″, *14.* 585″, *15.* 763″, *16.* 1120″, *17.* 1187″.

Zunächst sei auf die Verschiebung des Untergrundes hingewiesen, auf dem die Bandenfüße stehen. Im Laufe der ersten Aufnahmen senkte sich dieser Untergrund. Dies weist darauf hin, daß die Lösung in der Küvette zunächst noch trüb war und sich allmählich klärte, so daß die Lichtstreuung an den festen Teilchen verschwand. Dadurch stieg die Konzentration der homogenen Lösung, was sich in der Verstärkung des registrierten Bandenpaares äußert. Dieser Auflösungsprozeß dauerte etwa 2 Min. Unabhängig von diesen Änderungen des Lösungsspektrums erfolgt eine Verschiebung der relativen Intensitäten der beiden registrierten Banden. In den ersten Aufnahmen ist die kurzwellige Bande intensiver. Sie nimmt allmählich ab, während sich gleichzeitig die langwelligere stärker entwickelt und schließlich allein übrig bleibt. In der gleichen Zeit entfärbt sich die gelbe Tetrachlorkohlenstofflösung. Während der eben besprochenen Aufnahmen wurde dies nicht genau beobachtet. In einem zweiten Versuch, der entsprechend angesetzt worden war, war die Lösung nach 23 Min. 45 Sek. farblos. Die Maxima der beiden Banden liegen bei 5,88 μ und 5,98 μ. In diesem Gebiet absorbieren C=O-Gruppen. Im Spektrum des Chloranils gibt es eine C=O-Bande bei 5,88 μ, im Spektrum des Tetrachlor-p-toluchinols bei 5,91 μ[4]. Die Ultrarotspektren zeigen also die Umwandlung einer Carbonylverbindung in eine andere an. Das Auftreten einer C=O-Bande noch während des Auflösungsvorganges überrascht nicht, da eine Carbonylbande ja auch im Spektrum des festen gelben Körpers nachgewiesen wurde. Dagegen ist nach der chemischen Untersuchung der Endprodukte der Radikalumwandlung, die nach *Pummerer* und Mitarbeitern zur Bildung von Oktachlor-p,p′-dioxy-diphenyläthan führt[1], im Spektrum des Endproduktes keine C=O-Bande zu erwarten. Tatsächlich rührt die zunächst weiterbestehende C=O-Bande auch nicht vom Endprodukt der Umlagerung her, sondern von einem bis jetzt unbekannten Zwischenprodukt, das jedoch eine weit größere Lebensdauer hat als das gelbe Radikal. Absorptionsmessungen an der 5,98-μ-Bande innerhalb eines Zeitraumes von 3 Stdn. nach Herstellung einer Lösung des festen gelben Körpers in Tetrachlorkohlenstoff zeigten bereits das Schwächerwerden der Bande. Eine Lösung des Dehydro-tetrachlor-p-kresols in Tetrachlorkohlenstoff wurde über Nacht stehengelassen, der sich bildende weiße Niederschlag nicht abfiltriert, sondern nur absitzen lassen und die gesättigte Lösung spektroskopiert. Ihr Spektrum war von der Carbonylbande frei, während beispielsweise Hydroxyl- und CH-Valenzschwingungsbanden und andere ohne Schwierigkeiten beobachtet werden konnten. In einem anderen Versuche verschwand die Carbonylbande etwas langsamer.

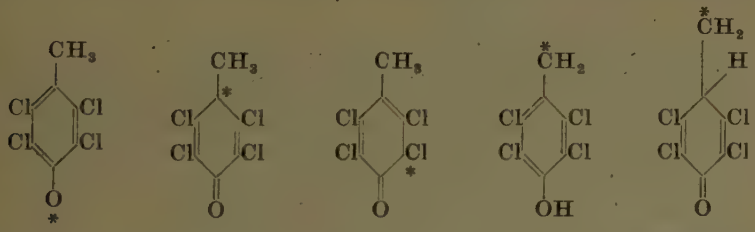
Auch im Gebiete der Hydroxylabsorption (2,85 μ) wurde mit der

---

[4] *H. Hoyer* und *G. Schmidutz*, Chem. Ber. **86**, 84 (1953).

gleichen Technik des Aufwirbelns des festen Dehydro-tetrachlor-p-kresols in Tetrachlorkohlenstoff und dem schnellen Registrieren versucht, in die Konstitution des gelösten gelben Stoffes Einblick zu gewinnen. Die erste Registrierung erfolgte in diesem Falle 25 Sek. nach Herstellung der Lösung zu einer Zeit, als die Partikel des festen gelben Körpers noch nicht vollständig gelöst waren, wie auch hier an der Veränderung des Untergrundes (Abb. 4) erkannt werden kann, die in ungefähr 1 Min. beendigt war. Während der Dauer von etwa 20 Min. wurde die Hydroxylabsorption dauernd wieder registriert und eine immer stärkere Absorption beobachtet. Während der Umlagerung des carbonylgruppenhaltigen Radikals in eine andere Carbonylverbindung bildet sich also auch eine Oxyverbindung. Ob dabei verschiedene Molekülsorten oder nur eine im Spiele sind, ist aus diesen Beobachtungen nicht unmittelbar zu erkennen. Für die Bestimmung der Reaktionsordnung der Umsetzung des gelösten gelben Stoffes waren sie zu ungenau.

Bei der kürzlichen Diskussion der Konstitution des Radikals wurden durch *Pummerer* und Mitarbeiter[1] folgende Formeln berücksichtigt:



Aroxyl γ-Ketomethyl α-Ketomethyl Oxybenzyl Ketoform des Oxybenzyls

Nach den Ultrarotergebnissen ist die Existenz einer Ketoform sicher. Die Hydroxylbande der Radikallösung ist um so kleiner, je mehr man sich zeitlich der Auflösung des festen Stoffes nähert. 25 Sek. nach dem Beginn der Auflösung des gelben Körpers wurde die kleinste Hydroxylbande registriert. Innerhalb dieser Zeit hatte sich im Bereiche um 6 μ bereits die C=O-Bande des Umlagerungsprodukts deutlich entwickelt. Es könnte danach sein, daß das Oxybenzyl nicht zu den ursprünglichen radikalischen Bruchstücken des festen Dehydro-tetrachlor-p-kresols gehört. Die Untersuchung der C—H-Absorption hätte vielleicht klären können, ob mit dem Oxybenzyl oder seiner Ketoform zu rechnen ist. Einen Hinweis auf das Aroxyl wird man in den genauer untersuchten Spektralbereich nicht erwarten. Die Valenzschwingung einer —C—O-Bindung von der Art, wie sie in der Aroxylform erscheint, sollte bei längeren Wellen absorbieren, als der Lage der C=O-Bande ($\sim 6\,\mu$) entspricht.

Beitrag zur Kenntnis der organischen Magnesiumverbindungen.

Von

J. Smelik und O. Zeiser.

Aus dem Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Okt. 1953.)

Es werden an verschiedenen magnesiumorganischen Verbindungen Leitfähigkeitsmessungen bei mehreren Konzentrationen durchgeführt. Der Einfluß von Magnesiumbromid auf die Leitfähigkeit wird festgestellt und die Versuchsergebnisse werden zu einer Arbeitshypothese zusammengefaßt, die den Zusammenhang zwischen den elektrochemischen Eigenschaften und der Zusammensetzung der Lösungen aufzuzeigen versucht. Die Dioxanfällung wird einer Kritik unterworfen.

Die Konstitution der Grignardschen Verbindungen auf Grund ihrer elektrolytischen Leitfähigkeit.

Das elektrochemische Verhalten der *Grignard*schen Lösungen bietet die Möglichkeit, Einblick in ihren bisher noch nicht völlig aufgeklärten komplexen Aufbau zu gewinnen. Von den Arbeiten, die sich mit ihren elektrochemischen Eigenschaften befassen[1], sollen diejenigen einer kurzen Betrachtung unterzogen werden, die das elektrochemische Verhalten mit dem Aufbau der Lösungen in Beziehung bringen.

P. Jolibois[2] beobachtete 1912 die elektrolytische Leitfähigkeit ätherischer Methylmagnesiumjodidlösungen und stellte fest, daß sich bei der Elektrolyse an der Kathode Magnesium abscheidet. Er untersuchte auch ihre chemische Zersetzung und kam zu dem Schluß, daß in den Lösungen zwei ungleichwertige Magnesiumverbindungen vorhanden sein müssen. Danach stellte er die Formel

[1] *F. Runge*, Organometallverbindungen, S. 196ff. Wissenschaftl. Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1944).

[2] *P. Jolibois*, C. r. acad. sci., Paris **155**, 353 (1912).

$$[MgR_2MgX_2 \cdot 2\,\text{Äth.}] \qquad (1)$$

auf. Aber erst 1934 formulierte *V. W. Evans*[3] ein Gleichgewicht, in dem der Bildung von Ionen Rechnung getragen wird:

$$[MgR_2 \cdot MgX_2] \rightleftarrows Mg^{++} + [MgR_2X_2]^{--}. \qquad (2)$$

Er stellte dieses Gleichgewicht auf Grund der Elektrolyse von Alkylmagnesiumhalogeniden auf. Unabhängig von der Konzentration wird pro Faraday an der Kathode ein Äquivalent Magnesiummetall abgeschieden. Im Anodenraum reichert sich Magnesiumhalogenid an. An der Anode entstehen äquivalente Mengen freier Radikale, die sich zu stabilen Verbindungen umsetzen. So entsteht bei der Elektrolyse von Äthylmagnesiumbromid ein Gemisch von Äthan und Äthylen mit geringen Mengen von Wasserstoff.

C. Duval[4] gelang es bald darauf, das im Anion gebundene Magnesiumatom durch ein Zinkatom zu ersetzen.

Auf Grund der Dioxanfällung hatten schon 1929 *W. Schlenk* sen. und jun.[5] das bekannte Gleichgewicht aufgestellt:

$$2\,RMgX \rightleftarrows MgR_2 + MgX_2. \qquad (3)$$

Dieses Gleichgewicht macht drei Magnesiumverbindungen zur Beschreibung der Lösungen notwendig. Es ist nie gelungen, einen sicheren Beweis für dieses Gleichgewicht zu erbringen. Zur Darstellung des Reaktionsmechanismus macht man die vereinfachende Annahme, daß die Lösungen über RMgX reagieren, obwohl auch für diese Verbindung kein sicherer Beweis vorliegt. Die Lösungen verhalten sich dabei so, als ob einmal freie Ionen, das andere Mal freie Radikale vorhanden wären[6]:

$$R\cdot + \cdot MgX \rightleftarrows RMgX \rightleftarrows [R:]^- + [MgX]^+. \qquad (4)$$

Diese Radikale und Ionen treten aber nicht nur im „Reaktionsknäuel" auf, sondern bilden — wenigstens teilweise — einen wesentlichen Bestandteil der Lösungen. Während der Nachweis freier Radikale nur in einzelnen Fällen gelingt, liegen in den meisten *Grignard*schen Lösungen freie Ionen vor. Es handelt sich dabei aber nicht um die einfachen Ionen, die Gl. (4) erwarten läßt, sondern es liegt ein komplexes Gemisch mehrerer Ionen

---

[3] *W. V. Evans*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 654 (1934). — *W. V. Evans* und *E. Field*, ibid. **58**, 720 (1936). — *W. V. Evans* und *D. Braithwaite*, ibid. **61**, 898 (1939). — *W. V. Evans*, *D. Braithwaite* und *F. Field*, ibid. **62**, 534 (1940).

[4] *C. Duval*, C. r. acad. sci., Paris **202**, 1184 (1936). — *J. Decombe*, ibid. **206**, 1024 (1938).

[5] *W. Schlenk* und *W. Schlenk*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 920 (1929); **64**, 734 (1931).

[6] *E. R. Alexander*, Principles of Ionic organic reactions, S. 188ff. John Wiley, New York (1950).

vor. *W. V. Evans*[7] nimmt z. B. auf Grund von eigenen Überführungsmessungen an, daß folgende einwertige Anionen vorliegen:

$$R\!-\!\overset{\ominus}{Mg}\!-\!X, \qquad R\!-\!\overset{\ominus}{Mg}\!-\!R, \qquad X\!-\!\overset{\ominus}{Mg}\!-\!X, \qquad X\!-\!\overset{\ominus}{Mg}\!-\!X \qquad (5)$$

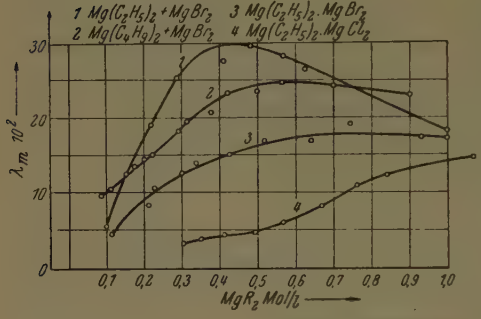


Abb. 1. Die Änderung der molaren Leitfähigkeit von *Grignard*-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei Verdünnung mit Äther.

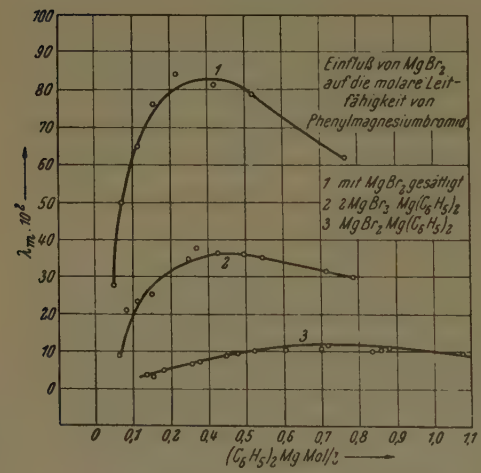

Einfluß von MgBr2 auf die molare Leitfähigkeit von Phenylmagnesiumbromid
1 mit MgBr2 gesättigt
2 2 MgBr2 Mg(C6H5)2
3 MgBr2 Mg(C6H5)2
λm . 10²
(C6H5)2Mg Mol/l

Abb. 2. Die Änderung der molaren Leitfähigkeit von Phenylmagnesiumbromid bei Zusatz von Magnesiumbromid.

Jede der drei Verbindungen, aus denen man sich nach (3) die Lösungen zusammengesetzt denken kann, also MgX_2, MgR_2 und RMgX, kann einerseits in Ionen zerfallen, anderseits als Akzeptor für diese Ionen wirken. Bei der Bildung derartiger Komplexe sind sämtliche Kombinationen möglich. Aus der Vielfalt der möglichen, die tatsächlich vorliegenden Ionen und Komplexe auszuwählen, ist aber nach *W. V. Evans* (l. c.) mit Hilfe elektrochemischer Methoden unmöglich.

Die elektrolytische Leitfähigkeit der *Grignard*schen Lösungen folgt keiner einfachen Gesetzmäßigkeit. Nach *M. V. Kondyrev*[8] durchläuft die Äquivalentleitfähigkeit von Äthylmagnesiumbromid und -jodidlösungen ein Maximum, das wie die Leitfähigkeit selbst stark temperaturabhängig ist. Der Temperaturkoeffizient ist negativ. *W. V. Evans* stellt dies auch für n-Propyl- und Phenylmagnesiumbromidlösungen fest[9]. Er erklärt das Leitfähigkeitsmaximum durch die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit steigender Konzentration und durch die höhere Viskosität der Lösungen. Dabei setzt sich die Leitfähigkeit an-

[7] *W. V. Evans*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2865 (1942).
[8] *V. W. Kondyrev*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 459 (1925); **62**, 1856 (1928).
[9] *W. V. Evans*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1474 (1933); **63**, 2574 (1941).

nähernd zu gleichen Teilen aus den Einzelleitfähigkeiten der Ionen von MgR_2, MgX_2 und RMgX zusammen.

1. Darstellung der Lösungen.

Wir stellten die Lösungen in der üblichen Art her, indem wir Magnesium mit Äther überschichteten und das Alkylhalogenid in ätherischer Lösung zutropfen ließen. Die Reaktion wurde mit einer fertigen *Grignard*-Lösung, einem Körnchen Jod oder einem Tropfen Brom eingeleitet. Als Apparatur diente uns ein Rundkolben mit Rührwerk, Rückflußkühler und Tropftrichter. Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Diese Anordnung wurde auch zur Dioxanfällung benützt.

Dargestellt wurde Magnesiummethyljodid, Magnesiumäthylchlorid, -bromid und -jodid, Magnesiumpropylbromid, Magnesiumbutylbromid, Magnesiumphenylbromid und Magnesiumbenzylchlorid. Die erhaltenen *Grignard*-Lösungen waren nach dem Absetzen optisch klar. Zur Beschleunigung dieses Vorganges wurden sie zentrifugiert. Bei Arylmagnesiumverbindungen war es nur mit Hilfe der Dioxanfällung möglich, optisch klare Lösungen zu erzielen.

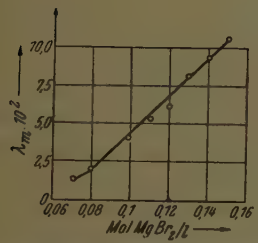


Abb. 3. Die molare Leitfähigkeit von Magnesiumbromid in Äther bei verschiedenen Konzentrationen.

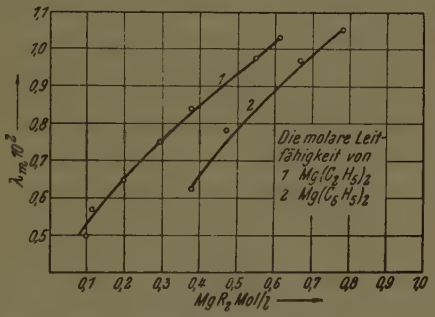


Abb. 4. Die molare Leitfähigkeit von Magnesiumdiäthyl und -phenyl.

Zur Analyse wurden 1 bis 10 ccm der zu untersuchenden Lösung pipettiert und in 10 bis 25 ccm 0,1 n Salpetersäure einlaufen gelassen[10]. Nachdem das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd vollständig gelöst war, wurde die überschüssige Salpetersäure mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Den Säureverbrauch haben wir als Maß für den aktiven Teil der Lösungen als MgR_2-Konzentration angenommen. Die Magnesiumhalogenidkonzentration wurde in derselben Lösung mit 0,1 n bzw. 0,01 n Silbernitratlösung gegen Kaliumchromat bestimmt.

Zur Messung der Leitfähigkeit benützten wir ein Philoskop G M 4140. Die Messungen wurden bei 1000 Hz und 2 V durchgeführt. Als Leitfähigkeitsgefäß diente eine Durchflußzelle mit 23 ccm Volumen und einer Gefäßkonstante $C = 0{,}0492$ [cm^{-1}] bzw. ein Meßgefäß von 50 ccm Inhalt und einer Gefäßkonstante C von 0,1430 [cm^{-1}]. Die gereinigten *Grignard*-Lösungen wurden in der Kälte aufbewahrt und nach Bedarf unter Stickstoff abgefüllt, die Messungen selbst in einem Ultrathermostaten ausgeführt.

[10] *J. Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, Bd. IV, S. 794. Georg Thieme Verlag, Leipzig (1924).

2. Verdünnungsmeßreihen.

Eine gegebene Lösung wurde durch Zusatz von frisch destilliertem Äther laufend verdünnt, jeweils die Konzentration bestimmt und die Leitfähigkeit gemessen.

Mißt man die Leitfähigkeit einer Mischung von Magnesiumdialkyl bzw. -aryl und Magnesiumbromid, die im Verhältnis 1 : 1 steht, bei steigender Verdünnung, so zeigt sich, daß sich diese Lösungen anders als normale *Grignard*-Lösungen verhalten.

Die Abb. 1 zeigt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration für einige *Grignard*-Lösungen. Kurve *1* stellt den Verlauf für ein Gemisch von Magnesiumbromid und Magnesiumdiäthyl dar. Kurve *3* wurde für eine aus Äthylbromid und Magnesium gewonnene Lösung erhalten. Kurve *2* wurde für ein Gemisch von Magnesiumdibutyl und Magnesiumbromid bestimmt und verläuft gegenüber der bei Äthylmagnesiumchlorid erhaltenen Kurve *4* wesentlich steiler.

Die allgemeine Aussage, daß die Äquivalentleitfähigkeit *Grignard*scher Lösungen ein Maximum durchläuft, ist in jedem Falle gegeben. Bei Lösungen, die durch Mischung von Magnesiumdialkyl bzw. -aryl und Magnesiumbromid hergestellt sind, ist dieses Maximum aber ausgeprägter. Der Verlauf der Kurven für Äthylmagnesiumbromid und Butylmagnesiumbromid weist darauf hin, daß nur das prinzipielle Verhalten wiedergegeben, jedoch über die Art und Anzahl der Ionen und die Verschiebung der vorliegenden Gleichgewichte nichts ausgesagt werden kann. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse große experimentelle Sorgfalt erforderlich ist.

Magnesiumbromid hat einen starken Einfluß auf den Verlauf der Leitfähigkeit. Wir haben darum *Grignard*-Lösungen mit Magnesiumbromid versetzt und das Verhalten dieser Mischungen bei verschiedenen Konzentrationen untersucht.

Eine aus Magnesium und Brombenzol hergestellte *Grignard*-Lösung, die nur schwach braun gefärbt war, wurde zunächst ohne Magnesiumbromidzusatz gemessen (Kurve *3*), dann eine Lösung mit einem Verhältnis von Magnesiumbromid : Magnesiumdiphenyl = 2 : 1 (Kurve *2*) und endlich eine mit Magnesiumbromid gesättigte Lösung (Kurve *1*) verwendet. Das Verhalten dieser Lösungen ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die Leitfähigkeit steigt von Kurve *3* zu Kurve *1* sehr stark an, das Maximum wird deutlicher und gleichzeitig gegen niedrigere Konzentrationen hin verschoben.

Magnesiumbromid ist in Äther nur wenig löslich; eine gesättigte Magnesiumbromidlösung enthält 0,15 Mol/l. In Gegenwart von Magnesiumdialkyl oder -aryl nimmt die Löslichkeit aber in Abhängigkeit von der Magnesiumdialkyl- oder -arylkonzentration zu. Die Lösungen von Magnesiumbromid haben eine Leitfähigkeit in der Größenordnung

der *Grignard*schen Lösungen gleicher Konzentration (Abb. 3). Die Leitfähigkeiten von Magnesiumdialkyl bzw. -aryl sind um eine Größenordnung kleiner (Abb. 4); diese Lösungen enthielten eine kleine Menge $MgBr_2$, einen Betrag von etwa 1% der *Grignard*-Verbindung. Bei noch geringeren Magnesiumbromidkonzentrationen dürfte die Leitfähigkeit noch weiter abfallen. Beide Abbildungen zeigen den für Assoziationskomplexe typischen anomalen Anstieg der molaren Leitfähigkeit mit der Konzentration. Die geringe Leitfähigkeit der Magnesiumdialkyle bzw. -aryle und die Löslichkeitserhöhung des Magnesiumbromids lassen

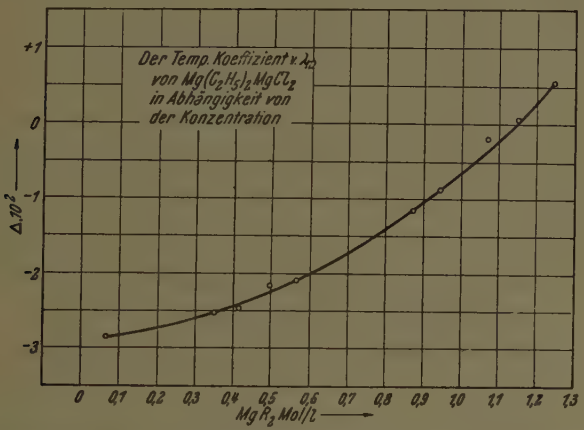


Abb. 5. Die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der molaren Leitfähigkeit einer *Grignard*-Lösung von deren Konzentration.

darauf schließen, daß in ihren Mischungen eine Wechselwirkung stattfindet, die zur Bildung neuer Ionen durch Assoziation führt. Verdünnung oder Temperaturerhöhung bewirken ihren Zerfall. Der Temperaturkoeffizient der molaren Leitfähigkeit ist von der Konzentration abhängig (Abb. 5). Er nimmt mit steigender Konzentration zu und wird für Äthylmagnesiumchlorid bei einer Konzentration über 1,1 Mol/l positiv.

3. Die Dioxanfällung.

Die Dioxanfällung gilt als eine Grundlage der Konstitutionsaufklärung *Grignard*scher Lösungen. Ihre Ergebnisse sind aber nicht als völlig gesichert anzusehen. Die Arbeiten *W. Schlenks* (l. c.) konnten in der Folge nicht bestätigt werden[11]. Vielmehr zeigt es sich, daß während der Fällung in den Lösungen noch weitgehende Veränderungen vor sich gehen können[12]. Als wir für unsere Arbeit die Dioxanfällung zur Her-

[11] *C. R. Noller* und *D. C. Raney*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1749 (1940). — *J. Decombe*, C. r. acad. sci., Paris **213**, 179 (1941).

[12] *C. R. Noller*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1354 (1937).

stellung von Magnesiumdialkylen bzw. -arylen anwendeten, hatten wir die größten Schwierigkeiten zu überwinden. Die Fällungen waren voluminös und nur schwer zu handhaben. Allein durch Zentrifugieren läßt sich eine ausreichende Trennung erreichen.

Es wurde mit reinem trockenem Dioxan, das wir unter Rühren langsam in die *Grignard*-Lösung eintropfen ließen, gearbeitet. Die Fällung ist von einer starken Wärmetönung begleitet, die zum Aufkochen der Lösung führt. Sie ist nur bis zu einer Konzentration von 0,8 Mol/l MgR_2 durchführbar. Bei höheren Konzentrationen wird Magnesiumdialkyl bzw. -aryl mitgefällt. Ebenso wichtig ist die Geschwindigkeit des Zusatzes. Für 200 ccm 0,8 m Lösung wendeten wir etwa 5 Stdn. auf. Bei rascherem Zusatz wurde ebenfalls Magnesiumdialkyl bzw. -aryl mit ausgefällt.

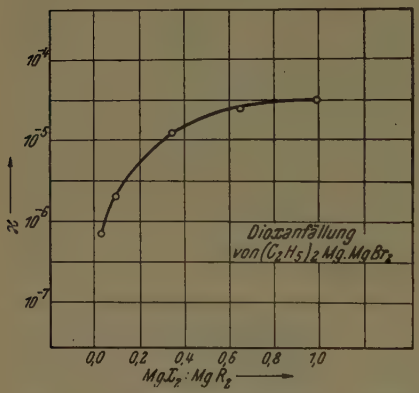


Abb. 6. Die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit einer *Grignard*-Lösung bei der Dioxanfällung in Abhängigkeit von der Magnesiumhalogenidkonzentration.

Viel leichter sind die Dioxanfällungen in Petroläther, Benzin oder Benzol durchzuführen. Die Lösungen sind weniger empfindlich gegen Zersetzung, die Fällung läßt sich rascher durchführen, und man erhält in der Hitze kristalline Niederschläge. Die Leitfähigkeit derartiger Lösungen ist zwar wesentlich geringer als die Leitfähigkeit rein ätherischer Lösungen, doch ist ihr Verhalten grundsätzlich den rein ätherischen Lösungen gleich.

Als wir bereits bei der Herstellung von Äthylmagnesiumchlorid Benzin verwendeten, fiel uns auf, daß der Chloridgehalt bei geringerem Ätherzusatz ebenfalls sank. Eine chloridfreie Lösung läßt sich aber nicht herstellen; vielmehr sinkt die Ausbeute an Magnesiumdiäthyl ebenfalls ab. Bei einem Chloridgehalt von 0,15 Mol/l $MgCl_2$ — entsprechend einem Verhältnis $MgCl_2 : MgR_2 = 0{,}35$ — beträgt die Ausbeute nur mehr 55% und sinkt rasch weiter ab. Bei Ätherzusatz geht der gesamte entstandene Niederschlag unter Erwärmung in Lösung.

Überraschend war bei diesen Fällungen, daß sich die Konzentration des aktiven Teiles der Lösungen, also die Magnesiumdialkylkonzentration, in Chlorid- und Bromidlösungen nicht verändert. Wir haben dies beim Magnesiumäthylchlorid und -bromid, Magnesiumpropylbromid, Magnesiumbutylbromid und Magnesiumphenylbromid beobachtet. Bei Jodiden konnten wir diese Konzentrationskonstanz nicht feststellen. Wahrscheinlich liegen in Jodidlösungen stabilere Komplexe vor, die

zu ihrer Fällung andere Reaktionsbedingungen erfordern. Bei Bromiden und Chloriden konnten wir aus der mit Benzin verdünnten Lösung nach der Dioxanfällung eine unlösliche Magnesiumhalogenid-Dioxanverbindung isolieren, die frei von Magnesiumdialkyl war. Die Leitfähigkeit sinkt mit abnehmender Magnesiumhalogenidkonzentration rasch ab (Abb. 6). Die Leitfähigkeitswerte stellen sich aber nicht sofort ein. Unmittelbar nach dem Dioxanzusatz steigt der Widerstand stark an, nimmt aber beim Schütteln oder Rühren wieder langsam ab.

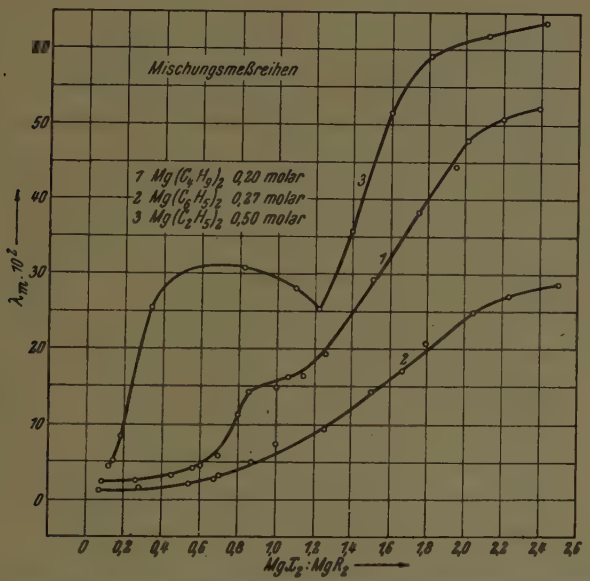


Abb. 7. Die molare Leitfähigkeit von *Grignard*-Lösungen bei Mischung mit Magnesiumhalogenid in verschiedenen Verhältnissen.

4. Mischungsmeßreihen.

Setzt man ätherischen Magnesiumdialkyl- oder -aryllösungen Magnesiumhalogenid zu, so steigt die Leitfähigkeit wieder an. Jede Wechselwirkung zwischen Magnesiumbromid und Magnesiumdialkyl oder -aryl unter Ausbildung ganz bestimmter Ionen muß sich in einer Unstetigkeit des Leitfähigkeitsverlaufes ausdrücken. Wir haben diese Meßreihen für Magnesiumdiäthyl, -propyl, -butyl, -phenyl und -benzyl durchgeführt. Die Abb. 7 und 8 zeigen den Verlauf. In den aliphatischen *Grignard*-Lösungen, vor allem in Magnesiumäthyl- und -propyllösungen sind deutlich 2 Stufen ausgeprägt. Die erste Stufe bei einem Verhältnis von $MgR_2 : MgX_2 = 1 : 1$, die zweite Stufe bei dem Verhältnis 1 : 2. Von da ab bleibt die Leitfähigkeit bis zur Sättigung mit $MgBr_2$ annähernd konstant. Die Lösungen sind zum Teil bereits mit $MgBr_2$ übersättigt.

Die aromatischen *Grignard*-Lösungen zeigen aber nur eine Stufe bei einem Verhältnis $MgR_2 : MgX_2 = 1 : 2$. Es ist uns gelungen, eine Verbindung $Mg(C_6H_5)_2 \cdot 2\,MgBr_2$ in tetragonalen Kristallen zu erhalten, die wir auf Grund der Mischungsmeßreihen vermutet haben. Eine ähnliche Verbindung dürfte *T. R. Beyer*[13] erhalten haben. Er schrieb ihr die Formel $2\,C_2H_5MgBr \cdot MgBr_2 \cdot 6\,(C_2H_5)_2O$ zu.

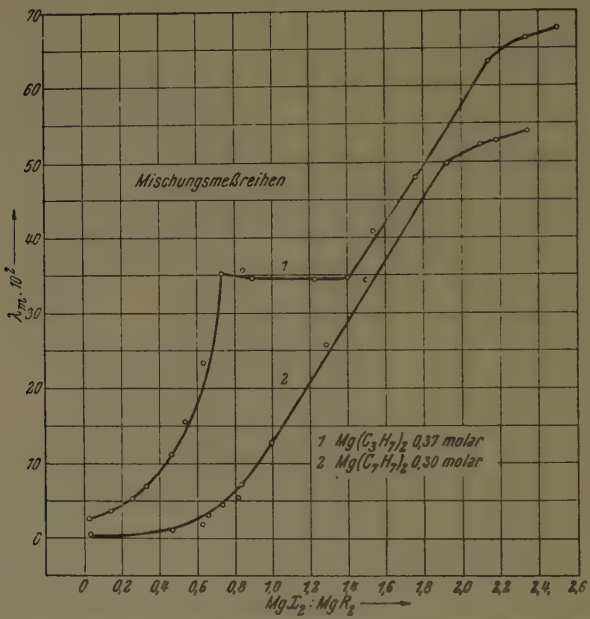


Abb. 8. Die molare Leitfähigkeit von *Grignard*-Lösungen bei Mischung mit Magnesiumhalogenid in verschiedenen Verhältnissen.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Dioxanfällung gibt entgegen den geltenden Anschauungen kein eindeutiges Bild von der Konstitution der *Grignard*schen Lösungen. Es ist prinzipiell unmöglich, mit Hilfe dieser Reaktion den ionalen Charakter der Lösungen zu erfassen. Sie ergibt aber auch kein Bild über die molekulare Zusammensetzung. Sie erfaßt weder die sicher vorhandenen dimeren Komplexe[14], noch kann sie einen sicheren Beweis für die Gegenwart einer gemischten magnesiumorganischen Verbindung RMgX erbringen, da bei der Dioxanfällung von Bromid- und Chloridlösungen keine Konzentrationsänderung stattfindet, die die Annahme dieser Verbindung notwendig machen würde. Bei diesen Lösungen sind demnach

[13] *T. R. Beyer*, Kimya Annali **2**, Nr. 14, 3 (1938); **2**, Nr. 15, 1 (1937); ref. Chem. Zbl. **1939 I**, 1538/39.

[14] *W. Zeil*, Z. Elektrochem. **56**, 789 (1952).

nur zwei Verbindungen zur Beschreibung einer *Grignard*-Lösung notwendig, nämlich Magnesiumdialkyl und Magnesiumdihalogenid. Diese Verbindungen reichen aus, sämtliche Eigenschaften der *Grignard*-Lösungen zu erklären. Sie liegen aber nur zum Teil als solche vor, bilden vielmehr die verschiedensten Ionen bzw. Komplexe, die eine volle Aufklärung der Konstitution der Lösungen wesentlich erschweren.

Da wir in Jodidlösungen bei der Dioxanfällung keine Konzentrationskonstanz erreichen konnten, ist es nicht möglich, diese Vereinfachung ganz allgemein zu fordern, so sehr dies auch im Sinne einer möglichst klaren Darstellung zu wünschen wäre. Wir beschränken uns darum hier bewußt auf eine Darstellung eines Gemisches aus Magnesiumbromid und Magnesiumdialkyl. Inwieweit diese Verhältnisse in normalen *Grignard*-Lösungen vorliegen und auch auf Jodidlösungen angewendet werden können, muß offen bleiben. Im folgenden Schema sind die gebildeten Ionen unterstrichen:

$$\begin{array}{ccccc}
MgBr_2 + Mg(C_2H_5)_2 & \rightleftharpoons & [MgBr_2 \cdot Mg(C_2H_5)]_2 & \rightleftharpoons & \underline{[MgBr_2(C_2H_5)_2]^{--}} + \underline{Mg^{++}} \\
+ MgBr_2 & & + Mg(C_2H_5)_2 & & + MgBr_2 \\
\downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\
[MgBr_2]_2 & & [Mg(C_2H_5)_2]_2 & & \overbrace{\underline{Mg^{++}} + \underline{2\,[MgBr_2C_2H_5]^-}} \\
+ MgBr_2 & & + Mg(C_2H_5)_2 & & \\
\downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \\
\underline{Mg^{++}} + \underline{2\,[MgBr_3]^-} & & \underline{Mg^{++}} + \underline{2\,[Mg(C_2H_5)_3]^-} & &
\end{array}$$

$MgBr_2$ und $Mg(C_2H_5)_2$ sind in ihren Lösungen zu Dimeren assoziiert, die in Ionen zerfallen können. Bringt man $MgBr_2$ mit $Mg(C_2H_5)_2$ zusammen, so entsteht ebenfalls ein Assoziationskomplex, der auch in Ionen zerfallen kann (Zeile 1 des Schemas!). Möglichkeiten für weitere Ionenbildungen zeigen die vertikalen Reaktionen des Schemas. In unserem Schema haben wir den Einfluß des Äthers unberücksichtigt gelassen, da wir darüber keine Aussage machen können und das Bild nur unnötig komplizieren würden. Die Gleichgewichte verschieben sich mit steigender Konzentration zunächst zu stärkerer Ionenbildung, die Dielektrizitätskonstante ändert sich, die Viskosität steigt an. Daraus kann man das anomale Verhalten der Leitfähigkeit (Maximum) in Abhängigkeit von der Konzentration verstehen. Diese Anomalität gibt eine Stütze für die Annahme, daß die Ionen durch Assoziation entstehen. Auf Grund der Diskontinuität der Mischungsmeßreihen glauben wir uns zu der Annahme berechtigt, daß in den Lösungen vorzugsweise bestimmte Ionenarten vorliegen. Während sich bei den Arylverbindungen keine sichere Aussage machen läßt, ist bei den Alkylverbindungen, vor

allem beim Magnesiumdiäthyl, die Annahme von zwei Ionenarten ausreichend. Mit wachsender Kettenlänge wird die Stufe bei dem Verhältnis $MgR_2 : MgX_2 = 1 : 1$ undeutlicher (Abb. 7 und 8). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß $MgBr_2$ Alkylreste mit steigender Kettenlänge weniger stark binden kann. Dies müßte sich in einer bevorzugten Bildung der Ionen $[MgX_2R]^-$ auswirken, wahrscheinlich wird dieses Ion auch in Arylmagnesiumlösungen bevorzugt gebildet.

Das hier vorgeschlagene Gleichungssystem stellt eine Erweiterung der Auffassung von *P. Jolibois* dar, der schon 1912 die dimere Form für die magnesiumorganischen Verbindungen vorgeschlagen hatte. Ähnliche Gleichungen wurden auch von *W. V. Evans* und *C. Duval* aufgestellt.

Die weiteren Reaktionsprodukte der *Grignard*schen Lösungen mit Estern, Ketonen, Metallsalzen usw. bilden ebenfalls Ionen. Es wird auf dem Wege der Leitfähigkeitsmessung möglich sein, weitgehenden Einblick in das komplexe Reaktionsgeschehen zu gewinnen.

Versuche, freie Magnesiumionen auf polarographischem Wege zu erfassen und Komplexbildungen durch *Raman*-Aufnahmen nachzuweisen, blieben erfolglos. Die Leitfähigkeitsuntersuchung an *Grignard*schen Lösungen und deren Reaktionsprodukten scheint auf relativ einfachem Wege brauchbare Beiträge zu einer Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen liefern zu können.

Beiträge zur Polarographie.

I. Mitteilung: Rotierende feste Elektroden.

Von

W. Stoll und **H. Berbalk.**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Es wird über die Verwendung von festen rotierenden Elektroden in der Polarographie berichtet. Ferner wird versucht, die Vorgänge an diesen Elektroden mathematisch und strömungsmäßig zu behandeln. Außerdem werden verschiedene Methoden angegeben, um mit solchen Elektroden streng reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten.

I. Problemstellung.

Wir haben vor einiger Zeit über die polarographische Erfassung verschiedener Zuckerabbauprodukte und ihre analytische Trennung berichtet[1]. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden nur Reduktionsstufen vermessen, da diese von vielen in Frage kommenden Substanzen bereits bekannt waren. Es wäre nun auch naheliegend, anodische, also *Oxydations*stufen zu diesen Zwecken heranzuziehen. Bisher liegen allerdings nur wenige solche Messungen an organischen Stoffen vor[2], zum Teil wohl deshalb, weil die Beherrschung positiver Potentiale meßtechnisch auf ziemliche Schwierigkeiten stößt.

Solange es sich um schwach positive Potentiale (einige Zehntel Volt) handelt, kann eine tropfende Quecksilberanode Verwendung finden, doch sind die so zugänglichen Potentialbereiche für eine erfolgreiche Auswertung zu klein. Der Ersatz von Quecksilber durch andere Metalle

---

[1] *W. Stoll, E. Waldmann, V. Prey* und *H. Berbalk*, Mh. Chem. **83**, 988 (1952).

[2] *M. v. Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden. W. de Gruyter 1950.

oder Legierungen in flüssiger Form bereitet große experimentelle Schwierigkeiten und kommt kaum für den praktischen Gebrauch in Frage. Eine große Anzahl von Arbeiten beschäftigen sich daher mit rotierenden Metallelektroden, hauptsächlich Platin[2–9]. Von den genannten Autoren wurden verschiedene Elektrodenformen angegeben und es mußte daher zunächst untersucht werden, welche Form sich für die geplanten Untersuchungen am besten eignen würde. Desgleichen war zu untersuchen, von welchen Faktoren die Stufenbildung abhängt, und möglichst die bisher wenig ausgebaute Theorie der festen Elektroden weiter zu vervollständigen.

II. Zur experimentellen Arbeit mit rotierenden Elektroden.

Der Diffusionsstrom kommt bei der anodischen Messung genau wie bei der Reduktionsmessung aus der elektrochemischen Reaktion in einer Diffusionsschicht. Das restlose Ausschöpfen dieser Schicht an Depolarisator entspricht auch hier dem Grenzstrom. Während aber am tropfenden Quecksilber die Oberfläche der Elektrode ständig erneuert wird, und man so eine störende Polarisation und Vergiftung leicht vermeiden kann, muß man bei festen Elektroden besondere Maßnahmen ergreifen, um diese Faktoren auszuschalten. Man muß entweder durch geeignete Schaltungsmaßnahmen für eine zeitweilige Depolarisation der Elektroden sorgen (Anlegen einer Gegen-EMK[10]), oder man läßt die Elektrode rotieren, muß aber dabei eine Rührung der Meßlösung in Kauf nehmen. Die relative Bewegung der Elektrode gegenüber der Flüssigkeit kann zu störenden turbulenten Strömungen führen und schließlich können, besonders bei Lösungen, die zu Kristallisation neigen, die Elektrodenformen wesentlichen Einfluß auf die Ablagerung der gebildeten Kristalle haben. Wir haben deshalb fünf verschiedene Elektroden (Abb. 1) auf

[3] *W. Nernst* und *E. S. Merriam*, Z. physik. Chem. **53**, 235 (1905).
[4] *H. A. Laitinen* und *I. M. Kolthoff*, J. Physic. Chem. **45**, 1079 (1941).
[5] *A. Eucken*, Z. Elektrochem. **38**, 341 (1932).
[6] *S. Roderburg*, Dissertation Univ. Bonn (1944).
[7] *I. M. Kolthoff* und *W. E. Harris*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 161 (1946).
[8] *Y.* und *S. Lyalikow* und *V. J. Karmazin*, Zawodskaja Lab. **14**, 138 (1948).
[9] *E. D. Harris* und *A. J. Lindsey*, Nature **162**, 413 (1948). — *D. B. Julian* und *W. R. Ruby*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4719 (1950). — *J. J. Lingane*, Analyt. Chemistry **23**, 86 (1951). — *St. Wawzonek*, ibid. **24**, 32 (1952). — Vgl. auch: Radiometer Polarographics und *J. Heyrovsky* und *O. H. Müller*, Bibliography of Publications; Centralpolarogr. Inst. Prag.
[10] *P. Silvestroni*, Ricerca sci. **22**, 993 (1952); Anm.: Wegen des durch diese Methode bedingten größeren Aufwandes an Schaltmitteln und der immer vorhandenen Störanfälligkeit haben wir von derartigen Messungen abgesehen.

ihre Brauchbarkeit untersucht. Bestimmt wurden einerseits die Rührwirkung mit Hilfe eines kleinen Staudruckröhrchens (in einem geschlossenen Gefäß bei geeigneter Füllhöhe) und anderseits die Abbildungsschärfe einer J^--Stufe, gemessen am Flächeninhalt zwischen der Tangente an den Ruhestrom, der Tangente an den Punkt des Halbwellenpotentials der Stufe und der gemessenen Kurve selbst. Dabei zeigte es sich, daß die Form 5 (Abb. 1) die günstigsten Bedingungen ergibt, was sich auch qualitativ mit den Vorstellungen für laminare Strömungen deckt.

Wie schon eingangs erwähnt, ist es schwierig, für laufende Messungen mit rotierenden Elektroden stets gleiche Bedingungen an diesen einzuhalten. Es wurden daher auch diese Faktoren näher untersucht.

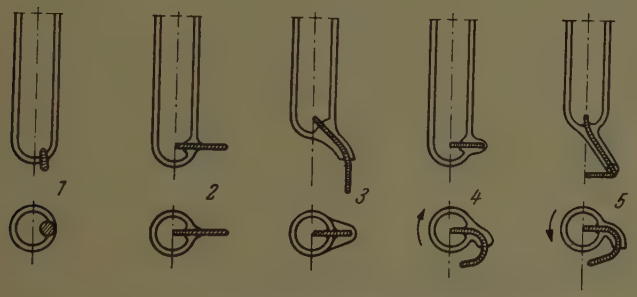


Abb. 1. Formen der untersuchten rotierenden Platinelektroden.

Es hat sich gezeigt, daß bei hohen Depolarisatorkonzentrationen Adsorptionserscheinungen und Vergiftungen der Elektrodenoberfläche die Messung völlig verhindern können. Man erkennt diesen Zustand leicht daran, daß ein anfänglicher Diffusionsstrom mehr oder minder rasch auf den Wert Null zurückgeht. Zum Teil läßt sich diese Störung durch die Herabsetzung der Depolarisatorkonzentration beheben, um so eher, als der Grenzstrom hier um 1 bis 2 Zehnerpotenzen größer ist als bei der Quecksilber-Tropfelektrode und gleicher Depolarisatorkonzentration. Eine vollständig befriedigende Reproduzierbarkeit der Messungen kann aber so nicht erreicht werden. Es wurde daher versucht, die Elektroden auf chemischem Wege durch Waschen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Chromschwefelsäure, Königswasser, teilweise auch bei gleichzeitiger Polarisation, zu reinigen. Am brauchbarsten erwies sich eine Lösung von 150 bis 200 g KJ in 1 l 25%iger Salzsäure[11]; man kann mit so behandelten Elektroden bis etwa + 1 V messen. Bei Vergiftungen der Elektrodenoberfläche während einer Messung führt manchmal die Zugabe von gut gereinigter Poliertonerde in kleinen Mengen

[11] *C. Marie*, C. r. acad. sci., Paris **145**, 117 (1907). — *A. Ruis, J. Llopes* und *P. Gardia*, Chem. Abstr. **45**, 4150 l (1951).

(1 bis 10 g/l) zum Ziel. Der Verlust an Elektrodenmaterial bleibt hierbei in erträglichen Grenzen.

Bei Platinelektroden hat sich jedoch ein Ausglühen bei 1000 bis 1200° C am besten bewährt. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß sich die Einschmelzstelle in Glas unkontrollierbar verändern kann und die Messungen dadurch nicht streng reproduzierbar sind. Es wurden deshalb die Platindrähte in Quarzglasröhrchen nach Form 5 (Abb. 1) eingeschmolzen. Da hierbei ein gasdichtes Einschmelzen nicht möglich ist, muß ein kleiner Luftspalt zwischen Metall und Rohrwand in Kauf genommen werden, der aber nicht stört, wenn man Quecksilber als Kontaktflüssigkeit in das Röhrchen einbringt. (Zum Ausglühen muß das Quecksilber natürlich entfernt werden.) Die so erhaltenen Meßergebnisse sind streng reproduzierbar.

Zum *Antrieb* der rotierenden Elektroden wurden kleine Drehstromsynchronmotoren, wie sie unter der Bezeichnung „Drehfeldzeiger" aus Wehrmachtbeständen im Handel sind, verwendet. Die Ankerwicklung wurde von den Schleifringen abgelötet und kurzgeschlossen, die Achse bis in die Höhe der Schleifringe durchbohrt, ein längeres, isoliertes Drahtstück durch diese Bohrung gezogen und mit einem Schleifring verlötet. Das freie Drahtende ragt in das Quarzröhrchen der Elektrode und stellt den Kontakt mit dem Quecksilber her. Die mechanische Verbindung zwischen Elektrode und Motor stellt man durch ein Stückchen dünnen Gummischlauches her, zur Führung im Meßgefäß dient ein Glasröhrchen (Abb. 2). Die Antriebsmotoren laufen zwar in dieser Anordnung asynchron, doch ist ihre Drehzahl bei der in Frage kommenden geringen mechanischen Belastung so konstant, daß mit zwei derartigen Elektroden ohne weiteres differentialpolarographische Messungen durchgeführt werden können. Über eine diesbezügliche Schaltung sowie über eine geeignete Anordnung zur elektrischen Differentiation der Kurven werden wir später berichten.

Verschiedentlich wurde bereits über die Verwendung *anderer Metalle und Legierungen* zur Herstellung von rotierenden Elektroden berichtet[12–15], doch sind die mitgeteilten Ergebnisse nicht sehr befriedigend. Von uns wurde Silber- und Reinstblei-Draht versucht, ohne aber zu verwendbaren Ergebnissen zu gelangen. Vor allem ist eine Reinigung der Elektrodenoberflächen in diesen beiden Fällen nicht ohne weiteres möglich, so daß die beobachteten Kurven nur schlecht reproduzierbar waren. Ein weiterer Versuch wurde mit Silicium und mit Siliciumcarbidkristallen unternommen. Silicium enthielt kleine Mengen Ferrosilicium, wodurch die dünnen Blättchen, aus denen die Elektroden bestanden, in Säuren keine lange Lebensdauer hatten. Siliciumcarbid eignet sich wohl als Elektrodenmaterial, bietet gegenüber Platin jedoch keine besonderen Vorteile. Siliciumcarbid ist übrigens auch bei beschränkter Lebensdauer (5 bis 10 Betriebsstunden) für Reduktionsmessungen im alkalischen Bereich verwendbar.

[12] *E. M. Skobets, L. S. Berenblyum* und *M. N. Atamanenko*, Zawodskaja Lab. **14**, 131 (1948); Chem. Abstr. **43**, 89 i (1949).

[13] *S. D. Miller*, Trudy Vesesoyuz Konfer. Anal. Khim. **2**, 551 (1943).

[14] *L. Kieselbach*, Dissertation Univ. Bonn (1938).

[15] *S. J. Sinyakova*, Trudy Vesesoyuz. **2**, 529 (1943); Chem. Abstr. **39**, 3750/3 (1945).

In der Hoffnung, amalgamierte Silberelektroden an Stelle der tropfenden Quecksilberelektrode verwenden zu können, wurden auch diese im Reduktionsbereich untersucht. [Während des Druckes dieser Arbeit wurde uns eine diesbezügliche Untersuchung von *W. D. Cooke*, „Erweiterung der Empfindlichkeit polarographischer Analysen durch rotierende Amalgam-

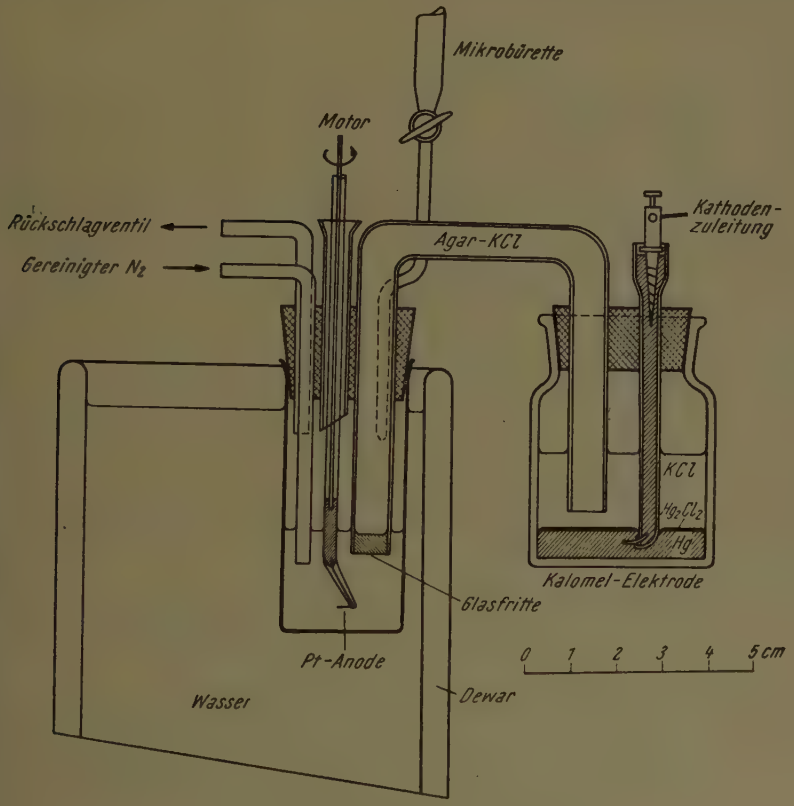


Abb. 2. Gesamtanordnung einer Meßzelle.

elektroden", Analyt. Chemistry **25**, 218 (1953), bekannt, deren Ergebnisse sich weitgehend mit unseren eigenen decken.] Prinzipiell sind derartige Elektroden brauchbar, doch haften ihnen alle Mängel der festen Elektroden, wie leichte Vergiftbarkeit und schlechte Reinigungsmöglichkeit, an. Zusätzlich kommt noch hinzu, daß es schwer ist, immer genau reproduzierbare Amalgamoberflächen zu schaffen. Die Versuche wurden deshalb abgebrochen.

II. Zur Theorie der rotierenden Elektroden.

Verglichen mit der Tropfelektrode, sind die an rotierenden Elektroden bisher durchgeführten Untersuchungen weit weniger zahlreich. Damit

dürfte zusammenhängen, daß auch die Theorie der dort herrschenden, sehr komplexen Abscheidungsverhältnisse nur wenig ausgebaut wurde.

Bisher wurden nach *W. Nernst*[3] und *A. Eucken*[16] jene Variablen, die auch an der rotierenden Elektrode eine zeitunabhängige Diffusionsschicht entstehen lassen, zusammengefaßt in der Formel für den fließenden Diffusionsgrenzstrom i_d:

$$i_d = k \cdot \frac{C \cdot v F \cdot D \cdot q}{\delta}, \qquad (1)$$

das heißt bei Spannungen an der Elektrode, die die Depolarisatorkonzentration an der Elektrodenoberfläche auf 0 vermindern, ist der Strom proportional der analytischen Konzentration in elektrochemischen Äquivalenten, der Diffusionskonstante D des Depolarisators und der Elektrodenoberfläche q, umgekehrt proportional der Diffusionsschichtdicke δ. Wie aber bereits *A. Eucken*[5] in einer unter etwas anderen Bedingungen geführten Untersuchung zeigte, gilt obige Gleichung — sowohl in der Theorie als auch im Experiment — für laminare Strömungen des Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche nur näherungsweise. Für jene turbulenten Strömungen, die am rotierenden *Nernst*schen[3] Platinstift entstehen (Stift senkrecht zur Rotationsachse stehend, wie in Form 2, Abb. 1), hat sich bei hohen Rührgeschwindigkeiten die Gleichung brauchbar gezeigt, wie *T. Kambara, T. Tsukamoto* und *I. Tachi*[17] zeigen konnten. Dieselben Verfasser haben dann versucht, die *Nernst-Eucken*sche Theorie weiter auszubauen und zu verbessern. Es werden sowohl Strömungseinflüsse als auch durch die Drehzahl und Dimension der Elektroden bedingte Einflüsse studiert[18]. Die mitgeteilten Gleichungen zeichnen sich durch ihre Einfachheit aus, dürften aber nur für den *Nernst*-Stift gelten[19].

Wenn hier davon abweichende experimentelle Befunde gedeutet werden, so muß darauf hingewiesen werden, daß diese mit einer anderen Elektrodenform [(5), Abb. 1] ähnlich der nach *Kolthoff*[20] gewonnen wurden, wobei auch das günstigere Verhalten der letzteren begründet wurde.

Bei genauerer Betrachtung von (1) erscheint es unbefriedigend, daß

[16] *A. Eucken*, Z. physik. Chem. **59**, 72 (1907).

[17] *T. Kambara, T. Tsukamoto* und *I. Tachi*, J. Japan Chem. **3**, 60 (1949); Chem. Abstr. **46**, 1361 h (1952).

[18] *T. Kambara, T. Tsukamoto* und *I. Tachi*, J. Electrochem. Soc. Japan **18**, 356, 386 (1950); Chem. Abstr. **45**, 9400 g—h (1951); J. Electrochem. Soc. Japan **19**, 199, 297 (1951); Chem. Abstr. **46**, 1361 i, 1362 i (1952).

[19] Leider war es uns bisher nicht möglich, die Originalarbeiten der genannten Verfasser zu erhalten, so daß wir uns mit den kurzen Referaten in den Chem. Abstr. begnügen mußten.

[20] *I. M. Kolthoff* und *W. E. Harris*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 161 (1946).

über die Größe und Veränderlichkeit von k nichts ausgesagt werden kann, ferner daß δ nur eine virtuelle Diffusionsschichtdicke angibt, über deren Abhängigkeit von der Umdrehungszahl der Elektrode nichts Näheres bekannt ist. Wie leicht einzusehen, muß δ mit zunehmender Rührintensität abnehmen.

Durch die rotierende Elektrode, die unter den gegebenen experimentellen Bedingungen im Elektrolyten etwa koaxial in einem 25 mm weiten Glasbecher umläuft, wird der Elektrolyt mit einer gewissen Geschwindigkeit mitgeführt. Diese Geschwindigkeit wurde durch Messung bestimmt. Es wurde einmal an einem einfachen zylindrischen Glasstäbchen, einmal an der Elektrode selbst gemessen, da ja die Rührwirkung wohl von deren Exzentrizität ausgeht und daher nicht vernachlässigt werden kann.

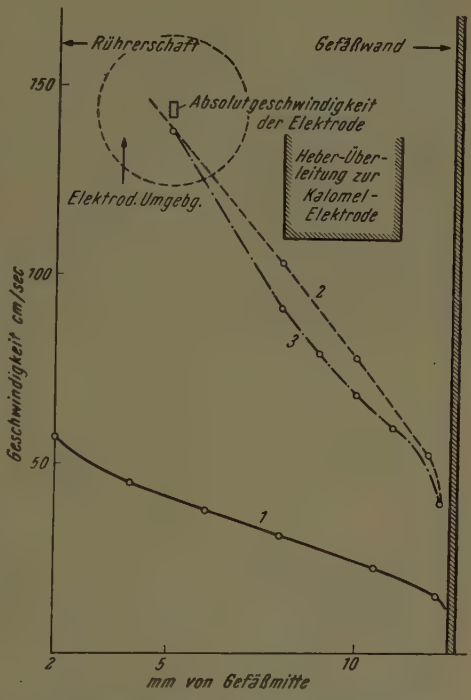


Abb. 3. Schematische Darstellung der Umlaufgeschwindigkeit von Wasser im Meßgefäß.
1 Gerades, zylindrisches Glasrohr ohne Elektrode.
2 Rohr wie 1, aber mit Elektrode.
3 Elektrode wie 2 mit Heberüberleitung (2 mm eintauchend).

Mit dem zylindrischen, geraden Röhrchen ergab sich die Mitführungsgeschwindigkeit, wie im Diagramm (Abb. 3) gezeigt, erwartungsgemäß angenähert linear vom Radius abhängig (die Messung erfolgte mit einem $^1/_2$ mm weiten, sehr dünnwandigen, unten winkelig kurz abgebogenen Staurohr). Mit der Elektrode, zusätzlich noch verändert durch den Überleitungsheber, ergaben sich ganz andere Verhältnisse. Die Relativgeschwindigkeit (wegen Bruchgefahr nicht genau meßbar!) in der Elektrodennähe (Bereich etwa ein Stromfaden mit 2 mm Radius um die Elektrode) war sehr gering, etwa 5 cm/sec, was mit der später berechneten Geschwindigkeit an der Elektrodenoberfläche der Größenordnung nach übereinstimmt.

Die weiteren Betrachtungen erstrecken sich nun auf diese Elektrodenumgebung (Abb. 4), wobei die Elektrode als kreiszylindrischer Stab in einer quell- und wirbelfreien geradlinigen Strömung angenommen werden soll. (Bei der Abmessung der Diffusionsschicht von einigen 10 μ wird

die Kreisbahn der Elektrode vernachlässigt.) Die unmittelbare Anschauung lehrt, daß zu der herkömmlichen Abhängigkeit des Diffusionsstromes noch der Geschwindigkeitsgradient in der Diffusionsschicht $\frac{dv_e}{d\delta}$ kommt, so daß für den Strom:

$$j = \nu \cdot F \cdot \frac{q \cdot D}{1000} \cdot \frac{dC}{dx_{(x_0)}} \cdot \frac{dv_e}{dx_{(x_0)}} \cdot k_1 \quad (k_1 \text{ im Idealfall} = 1) \qquad (2)$$

geschrieben werden kann. Ersetzt man den Geschwindigkeitsgradienten aber durch den Ausdruck aus der *Newton*schen Gleichung

$$\frac{d_v}{dx_{\left(\frac{\delta}{2}\right)}} = \frac{k}{q \cdot \eta},$$

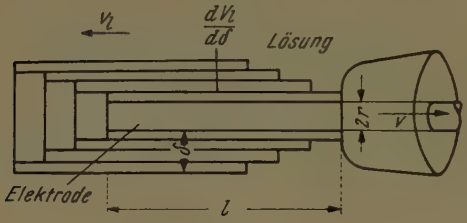


Abb. 4. Schematische Darstellung der unmittelbaren Elektrodenumgebung.

wobei man die Zylinderfläche näherungsweise als eben betrachtet, was wohl wegen

$$r + \frac{\delta}{2} \approx r \qquad (3)$$

zulässig ist, so resultiert ein ganz augenfällig unrichtiger Ausdruck, da dann nach

$$j = \nu \cdot F \cdot \frac{D}{1000} \cdot \frac{C - {}^{\circ}C}{\delta} \cdot \frac{K \cdot k_1}{\eta} \cdot \frac{2 r \pi \cdot l}{(2 r + \delta) \cdot \pi \cdot l} \qquad (4)$$

mit der Vernachlässigung (3) der fließende Strom nicht mehr von der Elektrodenfläche (= Zylinderfläche!) abhinge und wegen der Temperaturabhängigkeit von η und D einen Temperaturkoeffizient von $\sim 6\%$ hätte, was nicht beobachtet wird.

Wie auch schon *F. Ahlborn*[21, 22] feststellt, ist die Berechnung auf Grund der *Newton*schen Theorie als unhaltbar zu betrachten und durch viele Versuche widerlegt; dann befindet man sich hier bereits im Bereiche der oberen Grenzgeschwindigkeit ($w g_2 = 0{,}72$ m/sec für Wasser in Röhren mit 25 mm lichter Weite[22], fugenlos aus Glas oder Blech, bei 20° C), oberhalb deren nur das quadratische Widerstandsgesetz gelten sollte. Es ist aber ein Charakteristikum der hier auftretenden turbulenten Strömung, daß die Geschwindigkeitsabnahme in der Nähe der Wandflächen beträchtlich steiler als innerhalb der Strömung ist, was sich auf Grund der Messungen ergibt.

Nach älterer Ansicht ist ferner auch die Strömung von Flüssigkeitsschichten gegeneinander nicht anwendbar, da, wie *H. v. Helmholtz*[23] schon abgeleitet hat und auch die empirisch ermittelten Formeln von

[21] *F. Ahlborn*, Dissertation Univ. Hamburg (1902).
[22] Die Hütte, 22. Aufl., Bd. I, S. 351.
[23] *H. v. Helmholtz*, Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. I, S. 146.

Prandtl[22] zeigen, die an Unstetigkeitsflächen auftretende Grenzreibung realer Flüssigkeiten Wirbel erzeugt, deren Wirkung (als Reibungskraft) nur in manchen Fällen berechnet werden kann. An ruhenden Körperoberflächen nähert sich die unmittelbar angrenzende Flüssigkeitsschicht der Geschwindigkeit Null, da sie an der Fläche haftet und einer endlichen Gleitung unverhältnismäßig großen Widerstand entgegensetzt. Die folgenden Schichten unterliegen nach älterer Ansicht[23] einer unstetigen, wirbelnden Geschwindigkeitszunahme. Nur bei sehr geringer Geschwindigkeit in flüssigkeitserfüllten Räumen sollte die Zunahme stetig und die Strömung berechenbar sein. Erst die neuere Literatur gibt sowohl für Gase (*E. Mache*[24]) wie auch für turbulent bewegte Flüssigkeiten (*E. Eckert*[25]) Ableitungen und Meßergebnisse für die Grenzschichtströmung, die dort im Bereiche gewisser *Reynolds*cher Zahlen (Re $<$ 84000), die hier noch eingehalten werden, laminares Verhalten — *jedoch nur* in der *Grenzschicht* — als sicher erscheinen lassen.

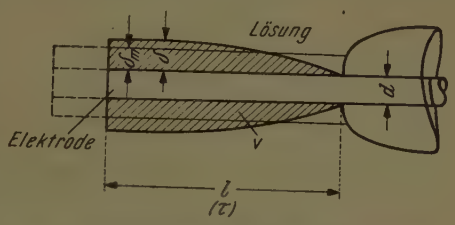


Abb. 5. Schematische Darstellung des Strömungsverlaufes an der Platinelektrode.

Gestützt auf diese Feststellungen, wird folgender, schematischer Berechnungsweg vorgeschlagen (vgl. Abb. 5): Die Diffusionsschicht, die sich auch an stationären Elektroden ausbildet, möge sich laminar an der kreiszylindrischen, ideal glatten Elektrode mit einer mittleren Geschwindigkeit v vorbeibewegen und es möge sich dabei bei Erreichen des maximalen Stromes (wegen der Ähnlichkeit der Kurvenform meist als Diffusionsstrom bezeichnet) das normale, zeitabhängige Diffusionsgefälle ausbilden. Mit den drei Grundgleichungen wie in (2) ergibt sich für den jeweilig fließenden Strom:

$$j = \frac{v \cdot F \cdot q \cdot D\,(C - {}^{\circ}C)}{1000 \cdot \delta}. \tag{5}$$

Man setzt nun für die Zylinderoberfläche $q = d \cdot \pi \cdot l$ und für die Konvektionszeit der Diffusionsschicht an der Länge der Elektrode

$$t = \frac{l}{v}. \tag{6}$$

Die Diffusionsschichtdicke nimmt aber mit der Konvektionszeit zu nach:

$$\delta = \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}, \tag{7}$$

---

[24] *H. Mache*, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. **14**, 77 (1943).
[25] *H. Eckert*, VDI-Forschungsh. 416 (1942).

so daß man mit (6) durch Integration und Mittelwertbildung des in (5) benötigten $\frac{1}{\delta}$ über die Länge l erhält:

$$\frac{1}{l}\int_0^l \frac{1}{\delta}\cdot dl = \sqrt{\frac{v}{\pi\cdot D}}\cdot\frac{1}{l}\int_0^l l^{-\frac{1}{2}}\,dl = 2\sqrt{\frac{v}{\pi\cdot D\cdot l}}\,. \tag{8}$$

In Gl. (5) eingesetzt, ergibt dies für den „Diffusionsstrom“:

$$i_d = 2\,\frac{v\cdot F}{1000}\,(C - {}^\circ\mathrm{C})\,\frac{d\cdot\pi\cdot l\cdot D}{\sqrt{\frac{\pi\cdot D\cdot l}{v}}} = 2\cdot\frac{v\cdot F}{1000}\,(C - {}^\circ\mathrm{C})\cdot d\cdot\sqrt{\pi\cdot l\cdot D\cdot v}. \tag{9}$$

Gl. (9) steht in beachtlicher Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten, soweit eindeutig reversible und diffusionsbestimmte Abscheidungsvorgänge als Beispiele herangezogen werden. Als Beispiel werden in der folgenden Tabelle 1 die Höhen einer 2×10^{-4} m $[J^-]$-Stufe in 2 n H_2SO_4, luftfrei, verglichen. Zur Messung dienten zwei verschieden starke Elektroden, die in Jenaer Geräteglas eingeschmolzen waren und mehrfach gekürzt wurden, um die Längenabhängigkeit zu zeigen. Werden die Werte in die Gl. (9) eingesetzt (Werte im CGS-System), so erhält man für v eine recht geringe Streuung, was die Gültigkeit von (9) erhärtet.

Tabelle 1.

d cm	i Amp.	l cm	v cm/sec	
		a		
0,082	$8{,}86 \cdot 10^{-5}$	1,02	0,122	$0{,}121_5$
	$8{,}30 \cdot 10^{-5}$	0,88	0,125	
	$7{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,65	0,120	
	$5{,}08 \cdot 10^{-5}$	0,35	0,119	
		b		
0,05	$5{,}55 \cdot 10^{-5}$	1,10	0,120	0,117
	$4{,}82 \cdot 10^{-5}$	0,85	0,119	
	$3{,}24 \cdot 10^{-5}$	0,40	0,113	
	$3{,}06 \cdot 10^{-5}$	0,35	0,115	

Das Ausmessen der Elektrodenlänge bereitet Schwierigkeiten, wurde aber hier so umgangen, daß nur jeweils die größte Länge direkt vermessen und die anderen Längen durch Wägung der abgeschnittenen Stücke indirekt bestimmt wurden.

Da die Diffusionskonstante von J^- nicht bekannt ist, wurde sie nach

$$D = \frac{u\cdot R\cdot T}{v\cdot F}$$

aus dem Grenzwert der Ionenbeweglichkeit für sehr kleine Konzentrationen bei 25° C $= 7{,}98 \cdot 10^{-4}\,\frac{\mathrm{cm^2}}{\mathrm{Volt.\,sec}}$ (*J. Lange*[26]) zu $1{,}99 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec errechnet.

Der Mittelwert der Geschwindigkeit ist für beide Drahtstärken nicht viel verschieden, jedoch nicht genau gleich; dies ist wohl darauf zurück-

[26] *J. Lange*, Einführung in die Physikalische Chemie, S. 147, Tabelle 20. Wien: Springer-Verlag (1942).

zuführen, daß der Abstand der Elektrode von der Rotationsachse und die sonstigen Strömungsverhältnisse bei zwei Einschmelzungen nur schwer genügend gleich getroffen werden, wenn hierfür auch große Sorgfalt aufgewendet wurde.

Einen qualitativen Einblick in die Strömungsverhältnisse gewährt folgender Versuch: Eine formgleiche Elektrode aus Silberdraht (in Bleiglas eingeschmolzen) löst sich beim Umlauf in 20%iger HNO_3 rasch auf. Hierbei erfolgt der Angriff jedoch nicht gleichmäßig, sondern es entsteht die in Abb. 6 gezeigte Form. Da es sich hier wohl ebenso um einen strömungsverzerrten Diffusionsvorgang handelt, wird die Abhängigkeit des Angriffes nach $\sqrt{l}$ deutlich (abgesehen von dem zu erwartenden Randwirbel, der aber durch die Form glastechnisch bedingt und kaum zu vermeiden ist).

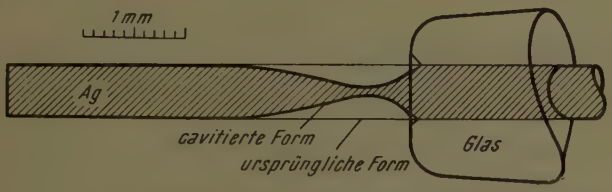


Abb. 6. Form einer Silberelektrode nach kurzer Laufzeit in Salpetersäure.

Als besonderer Vorteil der Elektrodenform kann der Umstand angesehen werden, daß zwei Elektrodenanordnungen, z. B. für Differentialpolarographie, wegen der Abhängigkeit des Stromes von $\sqrt{v \cdot l}$ leichter als bei etwaiger linearer Abhängigkeit abgestimmt werden können. Eine weitere, einfache Rechnung ergibt, daß die Geschwindigkeit v wahrscheinlich nicht nur einen Parameter, sondern eine reale Geschwindigkeit darstellt, Beispiel an Wert 3 der Tabelle 1 b.

Die Dicke der Diffusionsschicht im Mittel, die man durch Wiedereinsetzen von v in (8) mit

$$\delta = \sqrt{\frac{D \cdot \pi \cdot l}{4\,v}} \tag{10}$$

erhält (aber in Näherung auch direkt durch das über die Elektrodenoberfläche verteilte, durch die Diffusion ausgeschöpfte Lösungsvolumen erhalten kann), liegt bei $7{,}36 \cdot 10^{-3}$ cm. Bei einem linearen Geschwindigkeitsanstieg von der Elektrodenoberfläche weg ist laut Anfangsvereinfachung die dazugehörige Geschwindigkeit eine mittlere Geschwindigkeit, die nach

$$\bar{v} = \frac{1}{v} \int_0^v v \cdot dv = \frac{v}{2}$$

beträgt, wogegen im Abstand der Diffusionsschicht bereits die doppelte Geschwindigkeit herrschen sollte (hier 0,232 cm/sec). Errechnet man daraus mit linearem Geschwindigkeitsanstieg jene der „weiteren Elektrodenumgebung" (S. 1186) in 2 mm Abstand, so erhält man 6,3 cm/sec, was mit dem fehlerbehafteten direkten Meßwert genügend gut übereinstimmt ($\sim$ 5 cm). Da die Diffusionsschichten, wie sie sich an einer Hg-Elektrode einstellen und von *Antweiler* gemessen wurden[27], bei 2 bis $15 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke liegen, erscheint obiger Wert bestätigt.

---

[27] *H. J. Antweiler*, Z. Elektrochem. 44, 719, 831, 663 (1938).

Tellurtetrachlorid als Ampholyt im Solvosystem Arsentrichlorid.

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Nov. 1953.)

Tellurtetrachlorid reagiert in Arsentrichlorid nicht nur mit Solvobasen, wie Tetramethylammoniumchlorid oder Phosphorpentachlorid, sondern auch mit Solvosäuren, wie Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid und Vanadintetrachlorid, wobei als Zwischenprodukte solvosaure und solvobasische Salze gebildet werden. Da im ersten Falle sich Tellurtetrachlorid als Solvosäure (Chloridionenakzeptor), im zweiten Falle als Solvobase (Chloridionendonor) verhält, ergibt sich das amphotere Verhalten dieser Verbindung im Solvosystem Arsentrichlorid.

Die eben erschienenen Arbeiten *Groeneveld*s[1, 2, 3] geben Veranlassung zur vorläufigen Mitteilung einiger Versuchsergebnisse über Reaktionen in flüssigem Arsentrichlorid. Dieses stellt ein chlorotropes Solvosystem vor[4]. In einem solchen ist ein Ampholyt dadurch gekennzeichnet, daß er einerseits Chloridionen zur Verfügung stellen kann (solvobasische Funktion) und anderseits Chloridionen zu akzeptieren vermag (solvosaure Funktion). In einer vorangegangenen Mitteilung[5] ist gezeigt worden, daß Tellurtetrachlorid in Lösung von Arsentrichlorid solvosauren Charakter haben kann und mit solvobasischem Tetramethylammoniumchlorid bzw. Tetrachloroarsenit glatt reagiert. Die Reaktion des Phosphor-

---

[1] *W. L. Groeneveld*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **71**, 1152 (1952).
[2] *W. L. Groeneveld*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **72**, 617 (1953).
[3] *W. L. Groeneveld*, Diss. Leiden (1953).
[4] *V. Gutmann* und *I. Lindqvist*, unveröffentlicht.
[5] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 159 (1952).

pentachlorids mit Titantetrachlorid in Arsentrichlorid wurde auf den solvobasischen Charakter des Phosphorpentachlorids zurückgeführt[6]:

$$PCl_5 + AsCl_3 \rightleftharpoons PCl_4^+ + AsCl_4^-$$

Dementsprechend konnte Phosphorpentachlorid auch mit anderen Solvosäuren, wie Antimonpentachlorid in Arsentrichlorid zur Reaktion gebracht werden, wobei die Verbindung $PCl_4 \cdot SbCl_6$ entsteht, wogegen

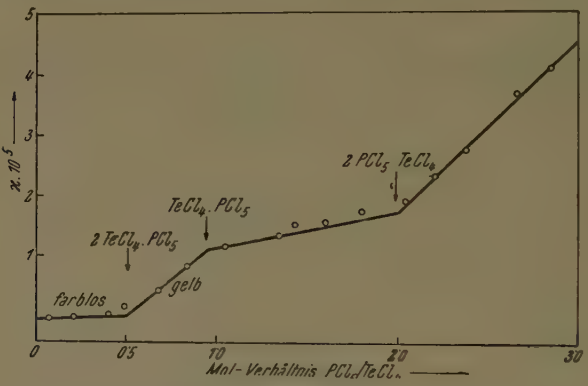


Abb. 1. Leitfähigkeitstitration in Arsentrichlorid: (20°).
Vorgelegt: 104 mg $TeCl_4$ in 30 g $AsCl_3$.
Titriert mit: Phosphorpentachlorid.

keine Umsetzung mit solvobasischem Tetramethylammoniumchlorid erfolgt.

Im System $TeCl_4$—PCl_5 ist die Verbindung $2\,TeCl_4 \cdot PCl_5$ von *Metzner*[7] beschrieben worden. *Groeneveld*[2, 3] konnte auf Grund präparativer und konduktometrischer Untersuchungen in Phosphoroxychlorid keine Anhaltspunkte für die Existenz dieser Verbindung auffinden. Seine Untersuchungen führten hingegen zu den Verbindungen $TeCl_4 \cdot PCl_5$ und $TeCl_4 \cdot 2\,PCl_5$.

Titriert man eine Auflösung von Tellurtetrachlorid in Arsentrichlorid mit Phosphorpentachlorid, so entstehen deutlich alle drei genannten Verbindungen, die in Arsentrichlorid löslich sind, sich aber infolge ihres verschiedenen Beitrages zum Leitvermögen der Lösung deutlich voneinander abheben (Abb. 1).

Unter annähernd konstantem Leitvermögen entsteht zunächst die farblose Verbindung $2\,TeCl_4 \cdot PCl_5$. Es wird angenommen, daß in der Lösung zunächst die Ionen eines dreifach solvosauren Salzes verbleiben, die beim Versuch ihrer Isolierung durch Entfernen des Solvens im Vakuum

[6] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 583 (1952).
[7] *R. Metzner*, Ann. chim. phys. (7) **15**, 254 (1898).

ihr Arsentrichlorid abgeben und in die oben erwähnte Verbindung übergehen:

Solvoneutralisation:

$$\underset{\text{Solvosäure}}{2\,(AsCl_2)_2TeCl_6} + \underset{\text{Solvobase}}{PCl_4AsCl_4} \rightleftharpoons \underset{\text{dreifach saures Solvosalz}}{PCl_4(AsCl_2)_3(TeCl_6)_2} + \underset{\text{Solvens}}{2\,AsCl_3}$$

Thermischer Zerfall:

$$PCl_4(AsCl_2)_3(TeCl_6)_2 \rightarrow PCl_5 \cdot 2\,TeCl_4 + 3\,AsCl_3$$

Beim Überschreiten des Molverhältnisses $PCl_5 : TeCl_4 = 0{,}5$ steigt das Leitvermögen an, wobei eine kanariengelbe Lösung entsteht, die das einfach solvosaure Salz enthält, das sehr leicht in die Verbindung $TeCl_4 \cdot PCl_5$ übergeht:

$$PCl_4(AsCl_2)_3(TeCl_6)_2 + PCl_4AsCl_4 \rightleftharpoons 2\,(PCl_4)(AsCl_2)(TeCl_6) + 2\,AsCl_3$$

Thermischer Zerfall des einfach solvosauren Salzes:

$$(PCl_4)(AsCl_2)(TeCl_6) \rightarrow PCl_4 \cdot TeCl_5 + AsCl_3$$

Der isolierbare Stoff wird als Tetrachlorophosphonium-Pentachlorotellurit formuliert, obwohl erst strukturelle Untersuchungen hierüber endgültige Aufklärung geben werden.

Erst im dritten Reaktionsschritt erfolgt die endgültige Solvoneutralisation zu neutralem Tetrachlorophosphonium-Hexachlorotellurit:

$$\underset{\text{Saures Solvosalz}}{(PCl_4)(AsCl_2)(TeCl_6)} + \underset{\text{Solvobase}}{PCl_4AsCl_4} \rightleftharpoons \underset{\text{Solvosalz}}{(PCl_4)_2TeCl_6} + \underset{\text{Solvens}}{2\,AsCl_3}$$

In allen diesen Fällen hat sich Tellurtetrachlorid als Solvosäure verhalten. Gegenüber anderen Solvosäuren des Solvosystems Arsentrichlorid kann es nun solvobasische Funktionen übernehmen und das solvatisierbare Chloridion zur Verfügung stellen:

$$TeCl_4 + AsCl_3 \rightleftharpoons TeCl_3^+ + AsCl_4^-$$

Dadurch wird die Umsetzung des Tellurtetrachlorids mit Zinn(IV)-chlorid, Antimon(V)-chlorid und Vanadin(IV)-chlorid ermöglicht:

Im System Tellurtetrachlorid—Zinntetrachlorid sind bisher keine Verbindungen beschrieben worden. Die konduktometrische Titration einer Lösung von Zinn(IV)-chlorid mit Tellurtetrachlorid zeigt, daß die Reaktion in 3 Stufen erfolgt, da Knickpunkte im Leitfähigkeitsdiagramm aufgefunden werden, die den Molverhältnissen $SnCl_4 : TeCl_4 = 2:1$, $1:1$ und $1:2$ entsprechen (Abb. 2).

Der zunächst ansteigende Ast der Leitfähigkeitskurve mit seinem Knickpunkt beim Molverhältnis 0,5 zeigt die Bildung eines dreifach solvosauren Salzes an:

$$\underset{\text{Solvosäure}}{2\,(AsCl_2)_2SnCl_6} + \underset{\text{Solvobase}}{TeCl_3AsCl_4} \rightleftharpoons \underset{\text{dreifach solvosaures Salz}}{TeCl_3(AsCl_2)_3(SnCl_6)_2} + \underset{\text{Solvens}}{2\,AsCl_3}$$

Bei weiterer Zugabe von Tellurtetrachlorid fällt unter nur geringem Leitfähigkeitsanstieg das einfach solvosaure Salz aus der Lösung aus:

$$TeCl_3(AsCl_2)_3(SnCl_6)_2 + TeCl_3AsCl_4 \rightleftharpoons 2\,(TeCl_3)(AsCl_2)(SnCl_6 + 2\,AsCl_3$$

Nach erfolgter Bildung dieses Stoffes steigt die Leitfähigkeit stärker an, wobei sich das unlösliche, einfach saure Solvosalz wieder löst und in das neutrale Solvosalz übergeht:

$$(TeCl_3)(AsCl_2)(SnCl_6) + TeCl_3AsCl_4 \rightleftharpoons (TeCl_3)_2SnCl_6 + 2\,AsCl_3$$

Saures Solvosalz (unlöslich) — Solvobase — neutrales Solvosalz (löslich) — Solvens

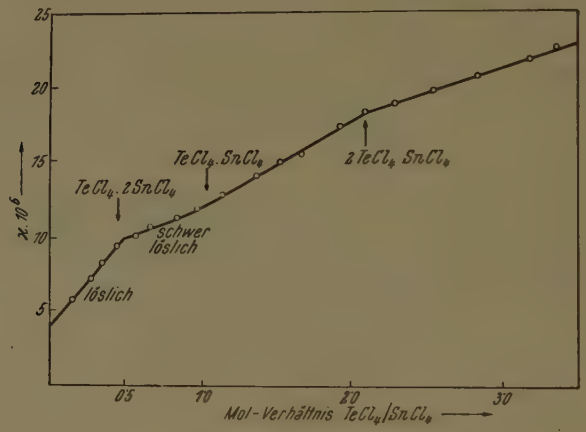


Abb. 2. Leitfähigkeitstitration in Arsentrichlorid bei 20°. Vorgelegt: 91,5 mg $SnCl_4$ in 28 g $AsCl_3$. Titriert mit: Tellurtetrachlorid.

Abb. 3 zeigt die Umsetzung des Tellurtetrachlorids mit solvosaurem Antimonpentachlorid. Dabei entsteht zunächst das neutrale, lösliche und elektrolytisch dissoziierte Solvosalz, das im Überschuß der Solvobase in das unlösliche solvobasische Salz übergeht (Solvolyse):

$$AsCl_2SbCl_6 + TeCl_3AsCl_4 \rightleftharpoons TeCl_3SbCl_6 + 2\,AsCl_3$$

Solvosäure — Solvobase — Solvosalz (löslich) — Solvens

$$TeCl_3SbCl_6 + TeCl_3AsCl_4 \rightleftharpoons (TeCl_3)_2(AsCl_4)(SbCl_6)$$

Solvosalz (löslich) — Solvobase — solvobasisches Salz (unlöslich)

Als weiterer Beweis des amphoteren Verhaltens des Tellurtetrachlorids in Arsentrichlorid diene seine Umsetzung mit Vanadintetrachlorid. Dieses stellt in Arsentrichlorid eine Solvosäure vor[8] und reagiert dem-

[8] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

entsprechend mit solvobasischem Tetramethylammoniumchlorid zu Chlorovanadit[8]. *Groeneveld*[3] hat kürzlich berichtet, daß Vanadinoxychlorid in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid zu der in Arsentrichlorid auflösbaren Verbindung $PCl_5 \cdot VCl_4$ führt, die als Tetrachlorophosphonium-Pentachlorovanadit formuliert wird: $PCl_4^+VCl_5^-$. Nach Untersuchungen des Verfassers wird die Existenz dieses Stoffes allerdings in Frage gestellt[9]. Auch das in Arsentrichlorid solvobasische Nitrosylchlorid[10] vermag nach *Groeneveld*[3] mit Vanadintetrachlorid zusammenzutreten, wobei das oberhalb — 30° instabile Nitrosonium-

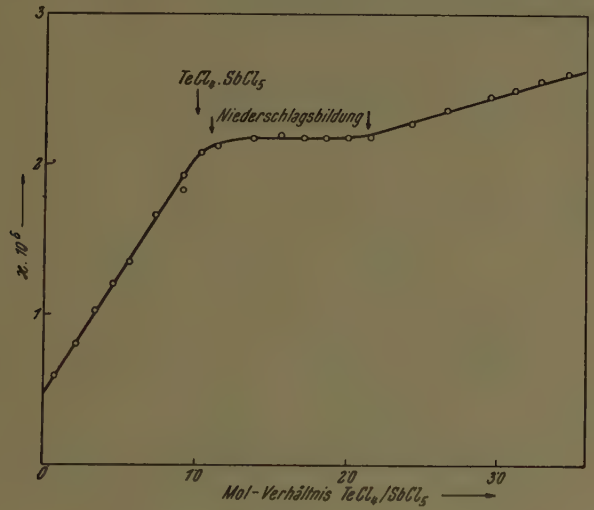


Abb. 3. Leitfähigkeitstitration in Arsentrichlorid bei 18°.
Vorgelegt: 0,234 g $SbCl_5$ in 34 g $AsCl_3$.
Titriert mit Tellurtetrachlorid.

Pentachlorovanadit entstehen soll. Dementsprechend sind auch die Versuche des Verfassers, diesen Stoff durch Umsetzungen in Arsentrichlorid zu erhalten, erfolglos gewesen[9]. Fügt man eine Lösung von Vanadintetrachlorid in Arsentrichlorid anteilweise zu einer Lösung von Tellurtetrachlorid in Arsentrichlorid, so entsteht zunächst eine blaßgelbe Lösung, die auf die Gegenwart eines Stoffes zurückzuführen ist, der zwei Mole $TeCl_4$ pro Mol VCl_4 enthält $[(TeCl_3)_2VCl_6?]$. Bei weiterer Zugabe der dunkelroten VCl_4-Lösung entsteht eine grüngelbe Lösung, die Stoffe der Zusammensetzungen $VCl_4 \cdot TeCl_4$ und $TeCl_4 \cdot 2\,VCl_4$ enthalten dürfte. Schließlich entsteht eine goldgelbe Lösung, die dann

[9] *V. Gutmann*, unveröffentlicht.
[10] *V. Gutmann*, J. Med. Fac. Baghdad **16**, 132 (1953).

durch das überschüssige VCl_4 rotbraune Farbe annimmt. Es hat sich demnach die Solvosäure VCl_4 ähnlich wie die Solvosäure $SnCl_4$ gegenüber $TeCl_4$ verhalten.

Auf die Wiedergabe experimenteller Einzelheiten kann verzichtet werden, da sie an anderer Stelle ausführlicher behandelt wurden[8]. Die präparativen Untersuchungen in den Systemen $TeCl_4$—$SnCl_4$ und $TeCl_4$—PCl_5 sind noch nicht abgeschlossen. Über die Umsetzungen des Vanadin-IV-chlorids wird in Bälde ausführlicher berichtet werden.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. *Klemenc*, sei für die freundliche Unterstützung der Untersuchung besonders gedankt.

Über das Vorkommen von N-Methylcytisin in Cytisus laburnum. Papierchromatographische Trennung von Cytisin, N-Methylcytisin und Anagyrin.

Von

M. Pöhm und **F. Galinovsky.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium und dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 29. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Nov. 1953.)

Als dritte Begleitbase des Cytisins im Goldregensamen wird das N-Methylcytisin sowohl papierchromatographisch nachgewiesen als auch direkt aus dem Alkaloidgemisch isoliert. Eine papierchromatographische Trennung der einen α-Pyridonring besitzenden Alkaloide Cytisin, N-Methylcytisin und Anagyrin wird beschrieben.

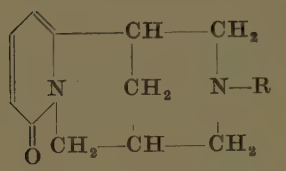
Das Hauptalkaloid und lange Zeit einzige bekannte Alkaloid des Goldregens ist das Cytisin. Von diesem konnte durch fraktionierte Destillation des aus dem Samen von Cytisus laburnum erhaltenen Alkaloidgemisches im Hochvakuum ein tiefer siedender Anteil abgetrennt werden, aus dem sich zwei Nebenalkaloide des Cytisins isolieren und reindarstellen ließen. Eine flüssige Base, die wir Laburnin nannten und der die Konstitution eines 1-Oxymethyl-pyrrolizidins zukommt[1] und eine kristallisierte Verbindung, welche die Formel $C_{12}H_{22}ON_2$ und den Schmp. 129° besitzt[2].

Bei der papierchromatographischen Untersuchung der Alkaloide des Goldregens konnten wir nun neben dem Cytisin (I) ein weiteres Alkaloid mit einer positiven *van de Moer*schen Reaktion auffinden, das in seinem R_F-Wert mit N-Methylcytisin (II) übereinstimmt. Diese Nachweis-

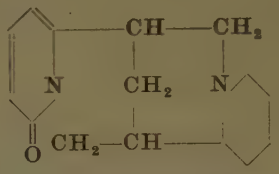
[1] *F. Galinovsky, H. Goldberger* und *M. Pöhm*, Mh. Chem. 80, 550 (1949). — *F. Galinovsky, O. Vogl* und *H. Nesvadba*, ibid., im Druck.

[2] *F. Galinovsky, O. Vogl* und *H. Nesvadba*, Scient. Pharmaceut., im Druck.

reaktion[3], eine braunrote Färbung mit Eisenchlorid, weist auf einen α-Pyridonring im Alkaloidmolekül hin, wie ihn auch das Anagyrin (III) besitzt. Die Konstitution dieser Alkaloide ist schon seit längerer Zeit bekannt[4].



I: R = H
II: R = CH_3



III

Die Identität des papierchromatographisch aufgefundenen Alkaloids mit N-Methylcytisin konnten wir durch die Isolierung des letzteren aus dem Samen von Cytisus laburnum beweisen; aus der bei der Destillation nach den tiefsiedenden Basen übergehenden Cytisinfraktion wurde die Hauptmenge des Cytisins durch Kristallisation abgeschieden und das in der Mutterlauge davon noch verbleibende Cytisin mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Bei der folgenden Destillation im Hochvakuum konnte das Methylcytisin von dem Acetylcytisin leicht getrennt werden. Durch Umlösen wurde eine kristallisierte Verbindung erhalten, die bei 136 bis 137° schmolz und nach dem Mischschmp. mit N-Methylcytisin identisch war. Mengenmäßig steht dieses Alkaloid unter den Begleitbasen des Cytisins an zweiter Stelle, es kommt zu etwa 1% in dem Alkaloidgemisch (zirka 0,02% der Samen) vor.

Das N-Methylcytisin, das durch Methylierung von Cytisin zuerst von *Partheil*[5] hergestellt wurde, war in der Natur erstmalig in den Wurzeln der Berberidacee *Caulophyllum thalicroides* entdeckt worden[6]. Später wurde es in verschiedenen Papilionaceen meist gemeinsam mit Cytisin, Anagyrin, Spartein und verwandten Alkaloiden gefunden[7].

Zur papierchromatographischen Trennung von Cytisin, N-Methylcytisin und Anagyrin erwies sich das Lösungsmittelgemisch Methylisobutylketon : Pyridin : Wasser (2 : 1 : 2) geeignet. Die Sichtbarmachung der getrennten Alkaloide erfolgt durch Eintauchen des trockenen Papierstreifens in eine ätherische Eisenchloridlösung, wobei noch 5 γ Cytisin,

---

[3] *P. C. Plugge*, Arch. Pharmaz. **229**, 48 (1891). — *K. Gorter*, ibid. **233**, 527 (1895). — *E. Späth*, Mh. Chem. **40**, 15 (1919).

[4] *E. Späth* und *F. Galinovsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1526 (1932); **66**, 1338 (1933); **69**, 761 (1936); **71**, 721 (1938). — *H. R. Ing*, J. Chem. Soc. London **1931**, 2195; **1932**, 2778; **1933**, 504.

[5] *A. Partheil*, Arch. Pharmaz. **230**, 448 (1892).

[6] *F. B. Power* und *A. H. Salway*, J. Chem. Soc. London **103**, 191 (1913).

[7] Literatur dazu: *Th. A. Henry*, The Plant Alkaloids, 4th. ed., S. 116 bis 118, 146. London: J. & A. Churchill Ltd. 1949. — *H.-G. Boit*, Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933, S. 92. Berlin: Akademie-Verlag. 1950.

8 γ N-Methylcytisin und 15 γ Anagyrin sicher erkannt werden. Die Trennung wird auch durch die Anwesenheit größerer Mengen von Spartein, Lupanin und Lupinin nicht beeinflußt. Da diese Basen wegen des Fehlens eines Pyridonringes mit Eisenchlorid nicht sichtbar gemacht werden, ist das papierchromatische Verfahren zum Nachweis der α-Pyridonring-Alkaloide auch neben diesen Alkaloiden geeignet.

Was die Menge N-Methylcytisin in den Samen von Cytisus laburnum betrifft, so wurde bei Auswertung der papierchromatographischen Ergebnisse auf Grund quantitativer Schätzungen (spot dilution) ungefähr derselbe Wert wie bei der oben beschriebenen Isolierung der Base erhalten. Anagyrin konnte in dem Goldregensamen nicht nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil.

Ausführung der papierchromatographischen Trennungen.

Die Chromatogramme wurden eindimensional absteigend in Glaszylindern von 50 cm Höhe und 20 cm Durchmesser nach der Methode von *Consden, Gordon* und *Martin*[8] ausgeführt, wobei das Filtrierpapier 2045 a der Fa. Schleicher & Schüll verwendet wurde. Andere Papiere waren für diese Trennungen weniger geeignet. Mit dem Lösungsmittelgemisch Methyl-isobutylketon : Pyridin : Wasser (2 : 1 : 2) erhielten wir bei einer Laufzeit der Chromatogramme von zirka 8 Stdn. folgende R_F-Werte (20° C): Cytisin 0,08, N-Methylcytisin 0,31—0,01, Anagyrin 0,45—0,02.

Die Alkaloide wurden in Mengen von je 40 γ in Chloroformlösung einzeln und in Mischung auf das Papier gebracht. Die Lokalisation erfolgte durch Eintauchen der an der Luft getrockneten Papierstreifen in eine 4%ige Eisen(III)-chlorid-Lösung in Äther-Methanol (10 : 1). Nach dem Trocknen erscheinen die Alkaloide als rotbraune Flecke auf hellgelbem Grund. Nur der Anagyrinfleck zeigt die Tendenz zu einer schwachen Kometenbildung. Neben 400 γ Cytisin konnten noch 8 γ N-Methylcytisin deutlich nachgewiesen werden.

Isolierung von N-Methylcytisin.

Aus 2 kg Goldregensamen wurden die Alkaloide, wie es an anderer Stelle genauer beschrieben ist[2], mit Methanol extrahiert und aus dem Rohalkaloidgemisch die Hauptmenge der tiefsiedenden Basen durch Extraktion mit Äther abgetrennt. Die wäßr. Lösung wurde nun stark alkalisch gemacht und erschöpfend mit Chloroform ausgezogen. Die bei der Destillation des Chloroformrückstandes bei 0,01 Torr und 150 bis 200° Luftbadtemp. anfallende Cytisinfraktion wurde mit der gleichen Fraktion aus dem Rückstand der Ätherextraktion vereinigt und das Cytisin durch Kristallisation aus Aceton abgetrennt. Die Mutterlaugen wurden immer wieder eingeengt und das Cytisin neuerlich auskristallisieren gelassen. Insgesamt wurden so 23 g reines Alkaloid vom Schmp. 153° erhalten. Die letzte Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand, der neben Cytisin das Methylcytisin enthielt, nochmals bei 0,01 Torr destilliert und die bei 150 bis 200° übergehende

[8] Biochemic. J. 38, 224 (1944).

Fraktion (0,65 g) mit 2 ml Essigsäureanhydrid über Nacht stehengelassen. Dann wurde die Lösung, aus der sich Acetylcytisin kristallisiert abgeschieden hatte, mit 5 ml Wasser versetzt, nach 2 Stdn. stark alkalisch gemacht und erschöpfend mit Chloroform ausgezogen. Bei der Destillation des Chloroformrückstandes im Hochvak. ging ein geringer Vorlauf bei 120 bis 130° (Luftbad) über, dann destillierte die Mittelfraktion bei 140 bis 170°, bei höherer Temp. (ab 180°) ging schließlich das N-Acetylcytisin über. Die Mittelfraktion (0,28 g), in der papierchromatographisch in der oben beschriebenen Weise N-Methylcytisin, aber kein Cytisin nachgewiesen werden konnte, kristallisierte teilweise und wurde aus Äther umgelöst. Nach 2maligem Umlösen wurde reines N-Methylcytisin vom Schmp. 136 bis 137° erhalten. Es gab mit einer Vergleichsprobe keine Erniedrigung des Schmp.

Über halogenierte Äther.

I. Mitteilung: Die Umsetzungsprodukte des Trichloräthylens mit den Alkoholaten einiger Halbäther des Äthylenglykols.

Von

W. Klementschitz.

Aus dem Institut für Pharmakologie der Universität Graz.

(Eingelangt am 30. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Die Alkoholate einiger Halbäther des Äthylenglykols reagieren mit Trichloräthylen unter Bildung von α,β-Dichlorvinyläthern. Diese Äther addieren Chlorwasserstoff unter Bildung von α,α,β-Trichloräthyläthern, deren Struktur durch Verseifung zu den Chloracetaten der Halbäther des Äthylenglykols bewiesen wird.

In letzter Zeit wurde die Reaktion zwischen Trichloräthylen und Alkaliphenolaten von verschiedenen Seiten studiert. So hat die *Ciba Ltd.* in mehreren Patentschriften[1, 2, 3] die Synthese einer Reihe von Dichlorvinylphenyläthern niedergelegt, wobei auch die insektizide Wirkung dieser Verbindungen und ihrer Chloraddukte[4] erwähnt wird. Ungefähr gleichzeitig wurde der Dichlorvinylphenyläther auch von *E. Ziegler* und Mitarb.[5] dargestellt und die in den Cibapatenten nicht erkannte α,β-Stellung der Chloratome durch Hydrolyse des HCl-Adduktes zu Phenylchloracetat bewiesen[6]. Die hohe Reaktionsfähigkeit dieses HCl-Adduktes erlaubte unter anderem einfache Synthesen von Tetra-(p-oxyphenyl)-äthanen und von phenylsubstituierten Amidinen[7].

---

[1] Brit. P. 617820; Chem. Abstr. **43**, 7045 (1949).
[2] Schweiz. P. 249117; Chem. Abstr. **43**, 7966 (1949).
[3] U. S. P. 2501896; Chem. Abstr. **44**, 6436 (1950).
[4] Brit. P. 651652; Chem. Abstr. **46**, 2577 (1952).
[5] *E. Ziegler* und *W. Klementschitz*, Mh. Chem. **81**, 1113 (1950).
[6] *E. Ziegler* und Mitarb., Mh. Chem. **83**, 1 (1952).
[7] *E. Ziegler* und Mitarb., Mh. Chem. **83**, 1274, 1334 (1952).

Es war nun interessant, auch die Umsetzungen von Alkoholaten mit Trichloräthylen näher zu untersuchen. Bis jetzt waren in der Literatur nur zwei gleichartige Reaktionen beschrieben worden: *A. Denaro*[8] beschrieb die Umsetzung von Natriummethylat und Trichloräthylen zum β,β-Dichlorvinylmethyläther, dessen Struktur durch Hydrolyse zum Dichloracetaldehyd bewiesen wurde. Über die Reaktion zwischen Trichloräthylen und Kaliumäthylat wurde zuerst von *H. Schiff*[9] berichtet, der dem entstehenden Äther ebenfalls die β,β-Dichlorvinylstruktur zuschrieb. Die Reaktionen dieses Äthers mit Wasser zu Äthylchloracetat und zur Chloressigsäure[10] und die Addition von Chlorwasserstoff, die über den instabilen α,α,β-Trichloräthyl-äthyläther zum Chloracetylchlorid[11] führt, beweisen jedoch die α,β-Stellung der Chloratome in der Vinylgruppe. Wie von *H. Crompton*[12] genauer untersucht wurde, setzt sich der α,β-Dichlorvinyläthyläther mit Alkoholen und Phenolen unter Bildung der entsprechenden Chloracetate um, wobei der Äthylrest des Äthers als Chloräthyl abgespalten wird. Mit einigen Carbonsäuren gibt der Äther Säurechloride, mit Chlor jedoch wird er in das Säurechlorid der Dichloressigsäure, mit Brom oder Jodmonochlorid in die Säurechloride der entsprechenden dihalogenierten Essigsäuren übergeführt[13].

Bei dem Versuch, aliphatische Dichlorvinyl- (= DCV-) Äther sekundärer und tertiärer Alkohole darzustellen, wurden die Alkoholate des Isopropanols und des t-Butanols mit Trichloräthylen zur Reaktion gebracht. Als Lösungsmittel diente der Äthylhalbäther des Äthylenglykols, der sich bei der entsprechenden Reaktion mit Phenolaten[6] bewährt hatte. Die Aufarbeitung der Ansätze ergab in beiden Fällen das *gleiche* Produkt, das mit dem später auf anderem Wege dargestellten Dichlorvinyl-äthyl-glykoldiäther vom $Sdp._{10} = 78°$ identifiziert werden konnte. Es wurden nun eine Reihe von Alkoholaten der Halbäther des Glykols mit Trichloräthylen zu α,β-Dichlorvinyläthern umgesetzt, wobei sich beträchtliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zeigten. So setzen sich die Alkoholate des Methyl-, Äthyl- und n-Butylhalbäthers des Glykols schon bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung in zum Teil stürmischer Reaktion um, so daß durch Kühlung und entsprechende Verdünnung für die Abführung der Reaktionswärme gesorgt werden mußte. Mit steigendem Molekulargewicht sinkt jedoch die Reaktionsfreudigkeit und die Dichlorvinyläther des Äthoxytriglykols und des

[8] *A. Denaro*, Gazz. chim. ital. **14**, 117 (1884).
[9] *H. Schiff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 81 (1874).
[10] *G. Imbert*, Chem. Zbl. **1909 I**, 1785; **1910 I**, 214.
[11] Kons. f. elektrochem. Ind., Chem. Zbl. **1910 I**, 1999.
[12] *H. Crompton* und Mitarb., J. Chem. Soc. London **117**, 691 (1920).
[13] *H. Crompton* und Mitarb., J. Chem. Soc. London **119**, 1874 (1921) **123**, 576 (1923).

Phenoxyäthanols entstanden bei Temperaturen von 80 bis 100° in mäßiger Ausbeute. Das Auftreten des selbstentzündlichen Chloracetylens, das bei der Umsetzung von Natriummethylat mit Trichloräthylen immer, bei der Darstellung von Dichlorvinyläthyläther gelegentlich bemerkt wurde, wurde bei den hier beschriebenen Umsetzungen nur selten beobachtet; so z. B. beim Eintragen unverdünnten Trichloräthylens in eine konzentrierte Lösung von Natrium in einem Methylglykol-Xylolgemisch, wobei jedoch die tiefe Temperatur der Chloracetylenflamme das Xylol nicht zur Entzündung bringen konnte.

Die besten Ausbeuten an DCV-Äthern konnten erzielt werden, wenn als Lösungsmittel Xylol (Methode A) oder überschüssiger Glykolhalbäther (Methode B) verwendet wurde; Umsetzungen in absol. äthylalkohol. Lösung (Methode C) brachten dagegen nur bescheidene Ausbeuten. Weiters wurde gezeigt, daß man zur Herstellung der Alkoholate an Stelle des metallischen Natriums auch Natriumhydroxyd verwenden kann (Methode D), ohne die Ausbeuten wesentlich zu beeinflussen (vgl.[14]).

Die hier beschriebenen DCV-Äther des Methyl-, Äthyl- und Butylglykols (I, II und III) liefern mit Chlorwasserstoff unter Selbsterwärmung die verhältnismäßig stabilen, im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter geringer Zersetzung destillierbaren α,α,β-Trichloräthyläther. Auffallend ist der stabilisierende Effekt der Alkoxyreste auf die α,α,β-Trichloräthylgruppe — der α,α,β-Trichloräthyl-äthyläther zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen in Chloracetylchlorid und Äthylchlorid[11]. Die Verseifung der hier beschriebenen α,α,β-Trichloräthyläther zu den Chloracetaten der Glykolhalbäther sowie die Umsetzung mit Phenolen zu deren Chloracetaten darf als beweisend für die α,β-Stellung der Chloratome in der Vinylgruppe der ungesättigten Äther angesehen werden. Die Dichlorvinyläther selbst setzen sich mit Phenol ebenfalls unter Bildung von Phenylchloracetat um, das nur in geringer Ausbeute aus dem öligen Reaktionsgemisch isoliert werden konnte.

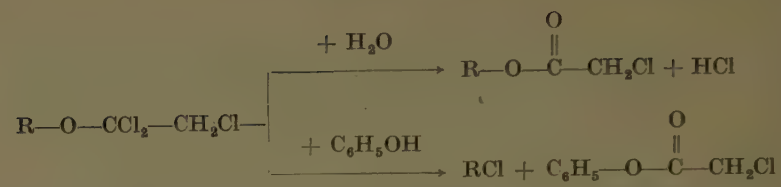
Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Alkoholen und Phenolen mit den DCV-Äthern sowie über die Synthese weiterer DCV-Äther soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden. Die Halogenbestimmungen wurden im Halbmikromaßstab nach der von *M. Busch*[15] beschriebenen Methode ausgeführt.

Formelübersicht.

$$R—O—Na + Cl_2C=CHCl \rightarrow R—O—CCl=CHCl + NaCl$$

$$R—O—CCl=CHCl + HCl \rightarrow R—O—CCl_2—CH_2Cl$$

[14] *M. Sulzbacher*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2795 (1950).
[15] *M. Busch*, Z. angew. Chem. **38**, 519 (1925).



I R = $CH_3OCH_2CH_2$— IV R = $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2$—

II R = $C_2H_5OCH_2CH_2$— V R = $C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$—

III R = $C_4H_9OCH_2CH_2$— VI R = $C_6H_5OCH_2CH_2$—

Experimenteller Teil.

1. α,β-Dichlorvinyl-methyl-glykoldiäther I (Beispiel für Methode A).

In einem Gemisch von 100 g Methylhalbäther des Glykols mit 150 ccm Xylol wurden 23 g Na gelöst. In das klare, eisgekühlte Gemisch wurden 144 g Trichloräthylen in Portionen derart eingetragen, daß die Temp. 20° nicht überstieg. Nach 12 Stdn. wurde das Gemisch mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es wurden 140 g eines wohlriechenden Öles vom $Sdp._{12} = 74$ bis 75° erhalten.

$C_5H_8O_2Cl_2$. Ber. Cl 41,46. Gef. Cl 41,83.

2. α,α,β-Trichloräthyl-methyl-glykoldiäther.

Durch Einleiten von HCl-Gas in I bis zur Gewichtskonstanz wurde ein Produkt vom $Sdp._9 = 95°$ erhalten, das in 90%iger Ausbeute anfiel.

$C_5H_9O_2Cl_3$. Ber. Cl 51,27. Gef. Cl 51,71.

3. α,β-Dichlorvinyl-äthyl-glykoldiäther II (Beispiel für Methode B).

23 g Na wurden in 200 ccm „Äthylglykol" unter Kühlung gelöst. Zu der Lösung wurde ein Gemisch von 144 g Trichloräthylen und 50 ccm Äthylglykol in Portionen zugegeben. Das Gemisch wurde 1 Std. im Eiskasten bei — 2° und danach 24 Stdn. bei Raumtemp. gehalten. Aufarbeitung wie bei I. Die Ausbeute betrug 110 g eines esterartig riechenden Öles vom $Sdp._{10} = 78°$, $Sdp._{20} = 91$ bis 93°.

$C_6H_{10}O_2Cl_2$. Ber. Cl 38,32. Gef. Cl 38,45.

4. α,α,β-Trichloräthyl-äthyl-glykoldiäther.

Durch HCl-Addition wie bei 2 erhalten. $Sdp._{10} = 98°$.

$C_6H_{11}O_2Cl_3$. Ber. Cl 48,02. Gef. Cl 46,29.

5. α,β-Dichlorvinyl-n-butyl-glykoldiäther III.

Dieser Äther wurde nach Methode A aus dem n-Butylhalbäther des Glykols als angenehm riechendes Öl vom $Sdp._{11} = 104$ bis 106° in 50%iger Ausbeute erhalten.

$C_8H_{14}O_2Cl_2$. Ber. Cl 34,05. Gef. Cl 33,90.

6. α,α,β-Trichloräthyl-n-butyl-glykoldiäther.

Durch HCl-Addition an III wurde ein Produkt vom $Sdp._{10} = 126$ bis 127° erhalten.

$C_8H_{15}O_2Cl_3$. Ber. Cl 42,62. Gef. Cl 40,63.

7. α,β-Dichlorvinyläther des Butylhalbäthers des Diglykols IV (Beispiel für Methode D).

In 97 g „Butyldiglykol" wurden 20 g feingepulvertes NaOH in der Hitze gelöst. Zu der heißen Lösung wurden 100 ccm Xylol hinzugefügt. Nachdem das Gemisch im Eiskasten auf etwa 5° abgekühlt worden war, wurde eine Lösung von 72 g Trichloräthylen in 50 ccm trockenem Xylol in Portionen zugegeben, worauf die Temp. auf 60 bis 65° stieg. Diese Temp. wurde im Ölbad $1^1/_2$ Stdn. gehalten. Aufarbeitung wie bei Methode A. Ausbeute: 26 g eines schwach riechenden Öles vom $Sdp._9 = 146°$.

$C_{10}H_{18}O_3Cl_2$. Ber. Cl 27,57. Gef. Cl 27,93.

8. α,β-Dichlorvinyläther des Äthoxytriglykols V.

Dieser Äther wurde nach Methode A dargestellt, der Ansatz wurde jedoch 6 Stdn. auf 80° erwärmt. Ausbeute: etwa 20% d. Th. Schwach riechendes Öl vom $Sdp._2 = 134$ bis 135°.

$C_{10}H_{18}O_4Cl_2$. Ber. Cl 25,96. Gef. Cl 26,26.

9. α,β-Dichlorvinyl-phenyl-glykoldiäther VI (Beispiel für Methode C).

69 g des Phenylhalbäthers des Glykols wurden in eine heiße Lösung von 11,5 g Na in 300 ccm absol. Alkohol eingetragen. Nach dem Erkalten wurde ein Gemisch von 66 g Trichloräthylen und 50 ccm Alkohol zugesetzt. Der Ansatz wurde 8 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Methode A. Die Ausbeute betrug 28 g eines farblosen Öles von anhaftendem, an Dichlorvinylphenyläther[5] erinnernden Geruch. Das Produkt vom $Sdp._3 = 134°$ ließ sich nur unter leichter Zersetzung destillieren.

$C_{10}H_{10}O_2Cl_2$. Ber. Cl 30,41. Gef. Cl 28,42.

10. Beispiel für eine Umsetzung mit Phenol.

18,5 g des DCV-Äthers des Äthylglykols II wurden mit 9,4 g Phenol 24 Stdn. auf 50° erwärmt. Die Wasserdampfdestillation ergab 10 g einer öligen Fraktion, die nicht näher untersucht wurde, und 3,1 g Phenylchloracetat.

11. Beispiel für eine Verseifung mit Wasser.

13,5 g α,α,β-Trichloräthyl-äthyl-glykoldiäther wurden mit 1 g Wasser 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Vakuumdestillation ergab 7 g einer Fraktion vom $Sdp._{15} = 105°$, die aus dem Chlorazetat des Äthylglykols bestand; der etwas zu hohe Chlorwert ist auf die Anwesenheit einer geringen Menge unverseiften Äthers zurückzuführen.

$C_6H_{11}O_3Cl$. Ber. Cl 21,28. Gef. Cl 21,98.

Herrn Prof. *Häusler*, Vorstand des Institutes für Pharmakologie der Universität Graz, bin ich für sein förderndes Interesse und der „*Anorgana*" in Gendorf für die Überlassung von Ausgangsmaterial zu großem Dank verpflichtet.

Thia- und Dithia-cycloalkane und die Spaltung einiger gesättigter Heterocyclen mit Methyljodid[1].

14. Mitteilung über vielgliedrige cyclische Verbindungen[2].

Von

A. Müller, Eugenie Funder-Fritzsche, W. Konar und Elisabeth Rintersbacher-Wlasak.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Die 8- und 9-gliedrigen Thia-cycloalkane und die dimeren 14-, 16- und 18-gliedrigen Ringsulfide wurden aus den entsprechenden ω,ω'-Dibromalkanen und Natriumsulfid in hochverdünnter alkoholischer Lösung erstmalig dargestellt und charakterisiert. Die Beweisführung für die Struktur der Monomeren erfolgte durch Ringspaltung mit Methyljodid und Identifizierung der entstandenen ω,ω'-Dijodalkane.

Es wird gezeigt, daß die Ringspaltungsmethode mit Methyljodid unter Herauslösung der gesamten C-Kette auch auf gewisse gesättigte O- und N-Heterocyclen anwendbar ist. Tetrahydrofuran, 1,6-Epoxyhexan und 1,4-Dioxan sowie der Trimethyleniminring werden sämtlich in verschiedenem Ausmaß gespalten, nicht aber die Polymethylenimine mit 4 bis 7 C-Atomen. Im spirocyclischen N,N-Hexamethylen-piperidiniumjodid wird jedoch der 7-gliedrige Ring gesprengt. Piperazin wird nicht angegriffen, wohingegen die Ringhomologen, 1,5-Diaza-cyclooctan und 1,10-Diaza-cyclooctadecan der Spaltung zugänglich sind.

Soweit untersucht, werden Benzoyl und p-Toluolsulfonyl am Stickstoff allgemein durch Methyl verdrängt, p-Nitrophenyl und o,p-Dinitrophenyl werden aber nicht ausgetauscht.

[1] Ein kurzer Auszug aus der vorliegenden Arbeit erschien als Vortragsbericht in der Österr. Chem.-Ztg. **53**, 275 (1952).

[2] 13. Mitteilung: *A. Müller, E. Šrepel, Eugenie Funder-Fritzsche* und *F. Dicher*, Mh. Chem. **83**, 386 (1952).

In der Reihe der Thia-cycloalkane (Polymethylen-sulfide) dürften die unseres Wissens noch nicht bekannten Ringhomologen mit einer Gliederzahl von 8 bis 12 Atomen ein erhöhtes theoretisches Interesse beanspruchen. *V. Prelog*[3] hat auf Grund vielseitiger Untersuchungen an Kohlenstoffringen und Ringiminen darauf hingewiesen, daß bei mittlerer Ringgliederzahl (8 bis 13) ein starker Einfluß der Ringgröße auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ringverbindungen in Erscheinung tritt, der höchstwahrscheinlich auf *transanulare Effekte* zurückzuführen ist.

Die schon seit langem bekannten 4- bis 7-[4] und die 13- bis 15-gliedrigen[5] Thia-cycloalkane wurden aus den entsprechenden ω,ω'-Dihalogenalkanen und Alkalisulfid nach der Reaktion

$$\mathrm{Hlg(CH_2)_nHlg} \xrightarrow{\mathrm{Na_2S}} \mathrm{[Hlg(CH_2)_nSNa]} \rightarrow \mathrm{(CH_2)_n{>}S}$$

in (wäßrig-)alkoholischer Lösung hergestellt.

Eine andere, von *G. M. Bennett* und *H. Gudgeon*[6] angegebene Methode zur Bereitung von Thia-cycloalkanen verläuft nach folgendem Schema:

$$\mathrm{CH_3S(CH_2)_nCl} \xrightarrow{\mathrm{NaJ}} \mathrm{CH_3S(CH_2)_nJ} \rightarrow \mathrm{[CH_3{-}S{<}(CH_2)_n]J} \rightarrow \mathrm{CH_3J} + \mathrm{(CH_2)_n{>}S}.$$

Die durch Erhitzen von Methyl-ω-chloralkyl-sulfiden in siedendem Acetophenon (in großer Verdünnung) bei Gegenwart von Natriumjodid durch intramolekulare Alkylierung gebildeten Methyl-polymethylen-sulfoniumjodide zerfallen in Methyljodid und die cyclischen Polymethylen-sulfide.

Die Autoren erhielten auf diese Weise aus den entsprechenden Chlorsulfiden (neben polymeren Sulfiden) die Thia-cycloalkane mit 15, 17 und 19 Ringgliedern, dagegen aus den Chlorsulfiden mit 7, 8, 9, 10 und 12 C-Atomen nur polymere Sulfide, aber in keinem Falle das monomere Ringsulfid.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit das Thia-cyclooctan, $\mathrm{(CH_2)_7{>}S}$, das Thia-cyclononan, $\mathrm{(CH_2)_8{>}S}$, und die dimeren Ringsulfide, das 1,9-Dithia-cyclohexadecan, $\mathrm{(CH_2)_7S(CH_2)_7S}$, und das 1,10-Dithia-cyclooctadecan, $\mathrm{(CH_2)_8S(CH_2)_8S}$, nach der erstgenannten Reaktion

---

[3] *V. Prelog*, J. Chem. Soc. London **1950**, 420. — *V. Prelog* und *K. Schenker*, Helv. Chim. Acta **35**, 2049 (1952); **36**, 1181 (1953).

[4] *J. v. Braun*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3220, 3224 (1910). — *E. Grischkewitsch-Trochimowski*, J. russ. physik.-chem. Ges. **48**, 880 bis 950 (1916); Chem. Zbl. **1923 III**, 773; **1923 I**, 1502—1504.

[5] *A. Müller* und *A. F. Schütz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 692 (1938).

[6] *G. M. Bennett* und *H. Gudgeon*, J. Chem. Soc. London **1938**, 1891.

in hochverdünnter alkoholischer Lösung im Stickstoffstrom im kontinuierlichen Verfahren dargestellt.

Die Ausbeuten betrugen beim Achtring 34%, beim Neunring, der im Bereich des Ringbildungsminimums liegt, 6,6%, beim Sechzehnring 3,9% und beim Achtzehnring 6,7% d. Th.

Das nach einem einfacheren (diskontinuierlichen) Verfahren in stark verdünnter Lösung hergestellte Thia-cycloheptan, $(CH_2)_6{>}S$, fiel in 52%iger Ausbeute an. Als Nebenprodukt entstand das, wie es scheint, noch unbekannte 14-gliedrige 1,8-Dithia-cyclotetradecan, $(CH_2)_6S(CH_2)_6S$, in 5,2%iger Ausbeute.

Die Ringsulfide wurden durch die wichtigsten physikalischen Konstanten, zum Teil auch durch Ultrarotspektren, und durch einige Derivate charakterisiert.

Die Ultrarotspektren hat in dankenswerter Weise Herr Dr. *H. Tschamler* unter Mitwirkung von *R. Leutner* im hiesigen Institut mit einem Infrared-Spectrometer der Fa. *Perkin-Elmer* (Modell 12 C) im Bereich zwischen 3 und 15 μ (NaCl-Prisma, Schichtdicke von einigen 0,001 mm zwischen NaCl-Fenstern) aufgenommen. In Abb. 1 sind zum Vergleich die Spektren von Thia-cyclopentan[7], Thia-cyclohexan[8, 9], Thia-cycloheptan[9] und Thia-cyclooctan gegenübergestellt.

Das Auffallendste ist die viel größere Zahl von Banden beim 8-gliedrigen Ring gegenüber den niedrigeren Ringhomologen. Dies ist zweifellos auf die hohe Symmetrie beim Tetrahydrothiophen und Thia-cyclohexan zurückzuführen, während bei den höhergliedrigen Ringen mangels einer bestimmten Molekülsymmetrie die Normalschwingungen der Polymethylenkette zur Geltung kommen. Ein ähnliches Verhalten zeigen die N-Heterocyclen (Abb. 2 und 3)[7, 8, 10].

Die besprochenen Thia- und Dithia-cycloalkane besitzen bemerkenswerte Geruchseigenschaften.

Obwohl bei der Bildung der Thia-cycloalkane unter den angewandten milden Reaktionsbedingungen eine Ringverengerung nicht wahrschein-

[7] *H. Tschamler* und *H. Voetter*, Die Molekülspektren gesättigter Fünferringe. Mh. Chem. **83**, 302 (1952).

[8] *H. Voetter* und *H. Tschamler*, Die Molekülspektren gesättigter Sechserringe. Mh. Chem. **84**, 134 (1953).

[9] Beim Thia-cyclohexan zeigt sich völlige, beim Thia-cycloheptan fast völlige Identität unseres Spektrums im Vergleich mit den Ultrarotspektren von *N. J. Leonard* und *J. Figueras*, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 918 (1952).

[10] Bezüglich der verwendeten 7- und 8-gliedrigen N-Heterocyclen sei auf Anm. 2 sowie *E. Šrepel*, Dissertation Wien (1943), und *Eugenie Fritzsche*, Dissertation Wien (1946), verwiesen. — N-Methyl-azacycloheptan und N-Methyl-azacyclooctan wurden von *R. Lukeš* und *J. Málek*, Chem. Listy **45**, 72 (1951); Collect. Czech. Chem. Communs. **16**, 23 (1951), auf anderem Wege dargestellt.

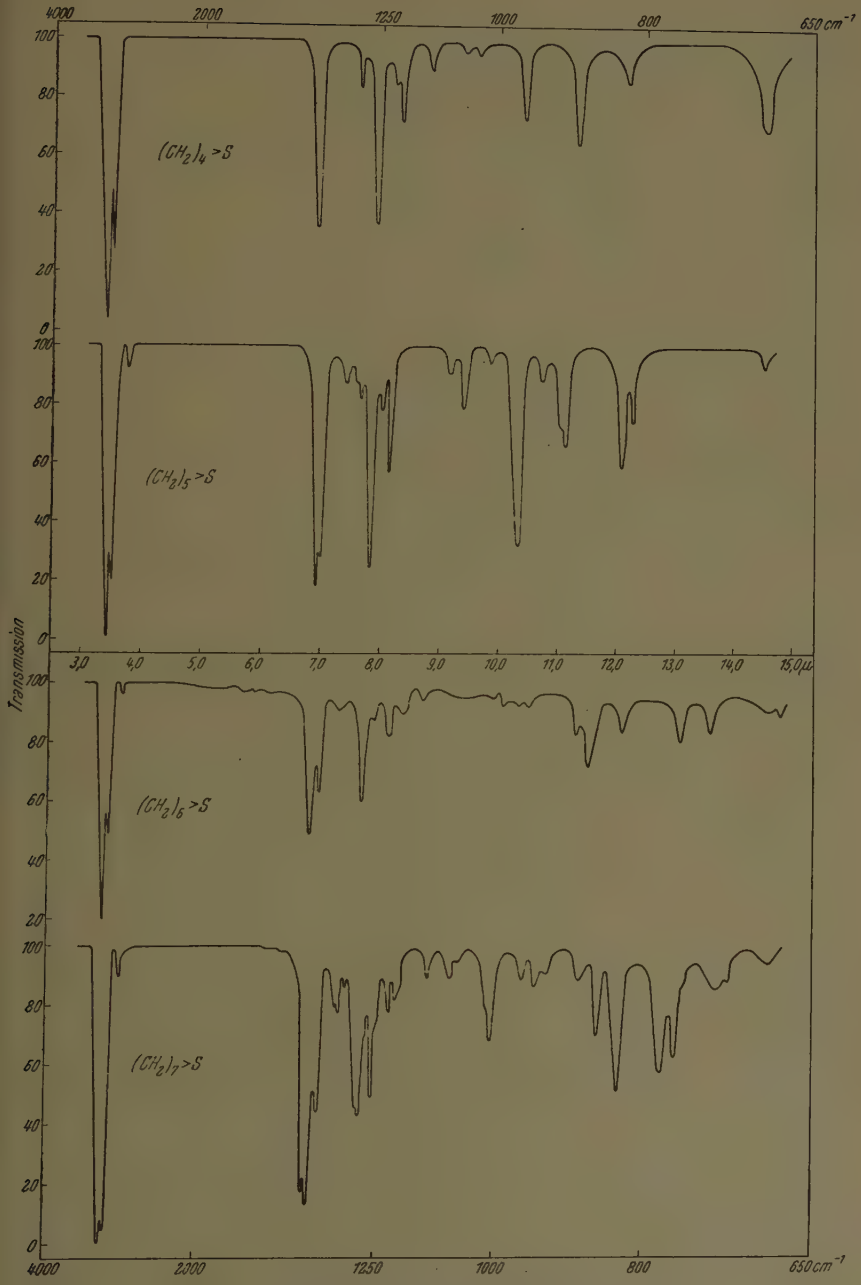


Abb. 1. Ultrarot-Spektren der Thia-cycloalkane.

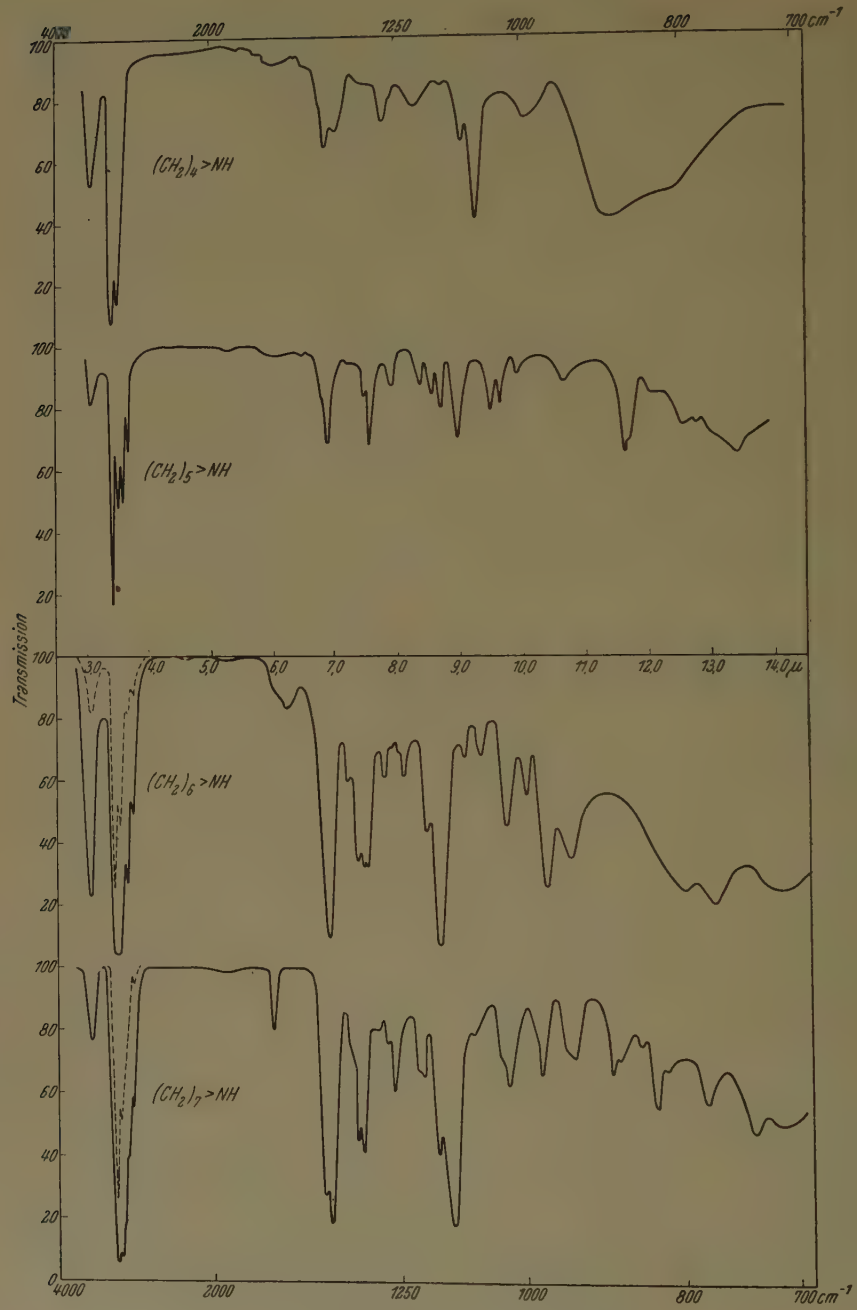


Abb. 2. Ultrarot-Spektren der Aza-cycloalkane.

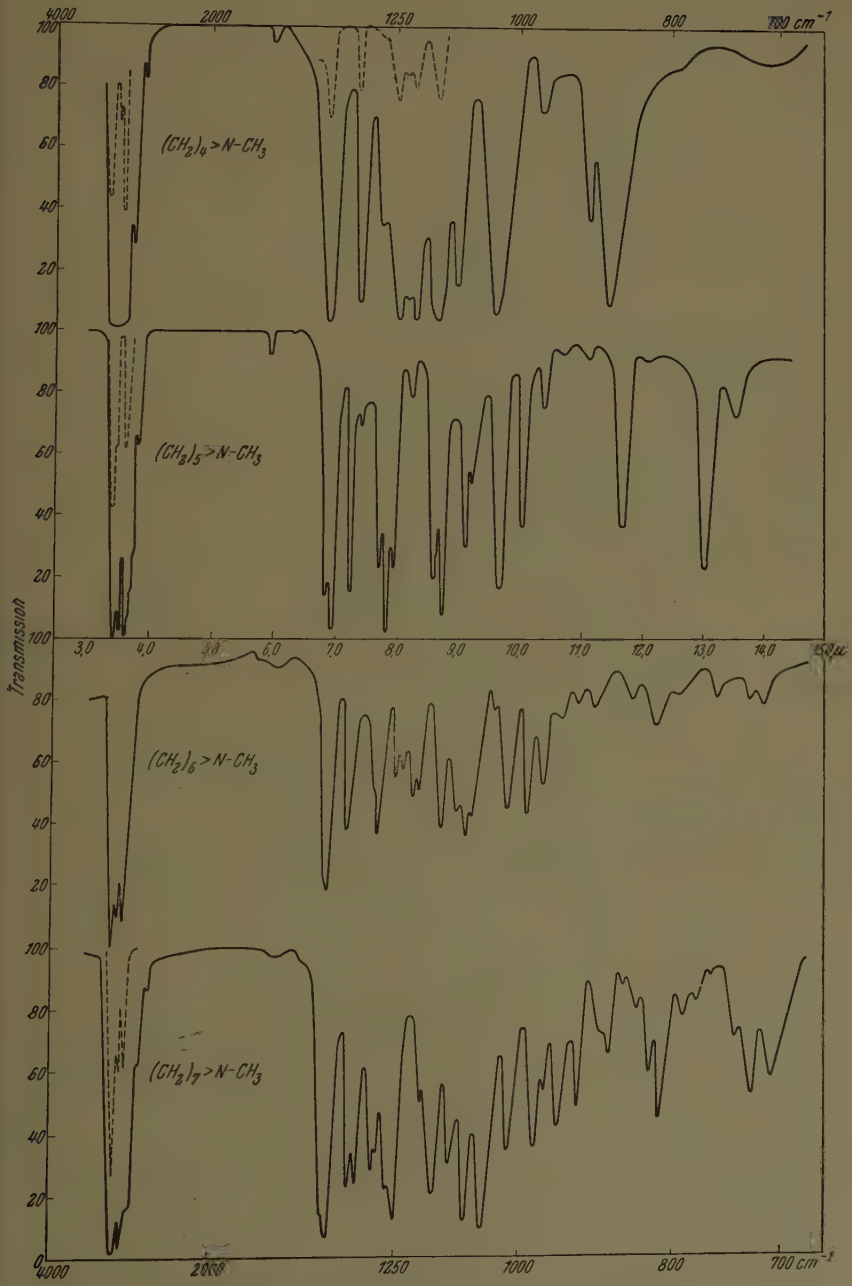


Abb. 3. Ultrarot-Spektren der N-Methyl-azacycloalkane.

lich ist, schien es mit Rücksicht auf die eingangs erwähnten Besonderheiten bei Ringen mittlerer Größe doch erwünscht, einen direkten chemisch-analytischen Beweis für die Struktur unserer monomeren Ringsulfide zu erbringen. Nach *A. Müller* und *A. F. Schütz*[5] unterliegen Tetrahydrothiophen, Thia-cyclohexan und Thia-cyclopentadecan beim Erhitzen mit Methyljodid in großem Überschuß einer Ringspaltung unter Herauslösung der gesamten Kohlenstoffkette als ω,ω'-Dijodalkan und Bildung von Trimethylsulfoniumjodid:

$$(CH_2)_n{>}S + 3\,CH_3J \rightarrow J(CH_2)_nJ + [(CH_3)_3S]J.$$

Eine Erklärung für den Reaktionsverlauf ergibt sich, wenn man — nach der Hypothese von *F. E. Ray* und *I. Levine*[11] (und anderen Forschern) für die Reaktion von Thioäthern und Alkylhalogeniden im allgemeinen — annimmt, daß die zunächst gebildeten Sulfoniumverbindungen in verschiedener Weise dissoziieren können und die Tendenz zur Bildung des beständigsten Salzes mit den einfachsten Radikalen, in den vorliegenden Fällen Trimethylsulfoniumjodid, besteht.

Die Bruttoreaktion läßt sich in Stufen zerlegen:

$$(CH_2)_n{>}S + CH_3J \rightleftarrows [(CH_2)_n{>}S{-}CH_3]J, \qquad (A)$$

$$[(CH_2)_n{>}S{-}CH_3]J \rightleftarrows J(CH_2)_n{-}S{-}CH_3, \qquad (B)$$

$$J(CH_2)_n{-}S{-}CH_3 + CH_3J \rightleftarrows [J(CH_2)_n{-}S(CH_3)_2]J, \qquad (C)$$

$$[J(CH_2)_n{-}S(CH_3)_2]J \rightleftarrows J(CH_2)_nJ + S(CH_3)_2, \qquad (D)$$

$$S(CH_3)_2 + CH_3J \rightleftarrows [S(CH_3)_3]J. \qquad (E)$$

Das Gleichgewicht wird in (A), (C) und (E) durch den großen Überschuß an Methyljodid nach rechts verschoben; ebenso in (B) und (D), weil die rechts vorkommenden Thioäther durch das Methyljodid nach (C) und (E) aufgebraucht werden. — Es treten aber auch andere Reaktionen (unter Verharzung) auf.

Die aus den Ringsulfiden entstandenen Dijodalkane wurden zur Identifizierung in die ω,ω'-Diphenoxy- bzw. ω,ω'-Dinaphthoxy-alkane übergeführt. Die Ausbeute der Ringspaltung war beim Thia-cycloheptan etwa 60%, beim Thia-cyclooctan etwa 20% und beim Thia-cyclononan etwa 25% d. Th.

Es erschien nun von Interesse zu untersuchen, ob der Spaltungsmethode mit Methyljodid ein allgemeinerer Anwendungsbereich bei gesättigten Heterocyclen zukommt. Wir erhitzten die zu prüfenden

---

[11] *F. E. Ray* und *I. Levine*, J. Org. Chem. **2**, 267 (1937). — Siehe auch *R. F. Naylor*, J. Chem. Soc. London **1947**, 1107; **1949**, 2752. — *C. C. J. Culvenor*, *W. Davies* und *N. S. Heath*, ibid. **1949**, 285. — *G. B. Butler* und *B. M. Benjamin*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1846 (1952).

Substanzen wie bei den cyclischen Sulfiden mit Methyljodid in großem Überschuß.

Es zeigte sich, daß die cyclischen Äther[12] Tetrahydrofuran, 1,6-Epoxyhexan (1,6-Oxidohexan), $(CH_2)_6{>}O$, und Dioxan sämtlich in verschiedenem Ausmaß gespalten werden; und zwar Tetrahydrofuran zu etwa 16%, 1,6-Epoxyhexan zu etwa 60%, dagegen das Dioxan nur zu etwa 2,5% d. Th.

Obwohl Sulfonium-[13] und Ammoniumverbindungen[14] hinsichtlich der Radikalverdrängung durch Methyl und einer einseitigen Öffnung von 3- und 4-gliedrigen Ringen bei der Behandlung mit Methyljodid Analogien aufweisen, konnten Pyrrolidin, Piperidin, Hexamethylenimin und Heptamethylenimin auf keine Weise mit Methyljodid aufgespalten werden. Dagegen wird der Trimethyleniminring unter Bildung von Trimethylendijodid und Tetramethylammoniumjodid zu etwa 73% gesprengt.

Im spirocyclischen N,N-Hexamethylen-piperidiniumjodid, $[(CH_2)_6{>}{>}N{<}(CH_2)_5]J$, wird jedoch der siebengliedrige Ring zu etwa 9% beiderseitig geöffnet. Diese Verbindung zeigt demnach im Verhalten gegen Methyljodid einen bemerkenswerten Unterschied gegenüber dem N,N-Dimethyl-hexamethyleniminiumjodid. Der Piperazinring bleibt unverändert.

Die Ringhomologen 1,5-Diaza-cyclooctan, $(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH$, und 1,10-Diaza-cyclooctadecan, $(CH_2)_8NH(CH_2)_8NH$, werden dagegen zu etwa 50% bzw. etwa 40% gespalten.

In mehreren Fällen haben wir die am Stickstoff benzoylierten oder p-toluolsulfonyl-substituierten cyclischen Imine mit Methyljodid erhitzt. Hierbei wurden diese Reste stets in bedeutendem Ausmaße durch Methyl verdrängt, gleichviel ob Ringspaltung eintrat oder nicht; dagegen wurden p-Nitrophenyl oder o,p-Dinitrophenyl nicht verdrängt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil[15].

Thia-cycloheptan und 1,8-Dithia-cyclotetradecan[16].

In 1 l lebhaft siedenden wasserfreien (mit 1% Petroleumbenzin vergällten) Alkohol (A.) wurden in 1stündlichen Abständen je 10 ml einer Lösung von

[12] Über die Spaltung substituierter Äthylenoxyde durch Methyljodid siehe *C. Paal*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2971 (1888). — *P. Bedos*, C. r. acad. sci., Paris **183**, 563 (1926).

[13] Siehe hierzu die unter Anm. 5 und 11 angeführten Arbeiten und die dort zitierte Literatur.

[14] *S. Gabriel* und *R. Stelzner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2931 (1895). — *W. Marckwald* und *O. Frobenius*, ibid. **34**, 3544, 3553 (1901). — *P. Köhler*, Arch. Pharmaz. **240**, 238 (1902). — *H. O. Jones* und *J. R. Hill*, J. Chem. Soc. London **41**, 2083 (1907). — *M. Ridi*, Gazz. chim. ital. **71**, 100 (1941).

[15] Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

[16] Bearbeitet von *E. Funder-Fritzsche*.

24,4 g (0,1 Mol) 1,6-Dibromhexan in 500 ml A. und hierauf sogleich je 10 ml einer aus 4,6 g (0,2 Mol) Na bereiteten Na_2S-Lösung in 500 ml A. durch den Rückfluß eingegossen. Die Sulfidlösung mußte wegen Zersetzlichkeit täglich frisch hergestellt werden. Man sättigte die Hälfte einer Lösung von 0,92 g Na in etwa 80 ml A. mit H_2S, fügte die 2. Hälfte hinzu und füllte auf 100 ml auf. Es wurden täglich 7 bis 9 Zusätze gemacht und die Lösung stets auch über Nacht im Sieden erhalten. Nach Abkühlen filtrierte man von einem Niederschlag (0,48 g, Polymere) ab, destillierte den Alkohol größenteils über und unterwarf den Rückstand einer Wasserdampfdestillation. Die alkohol. Destillate gaben mit wäßr. $HgCl_2$-Lösung Fällungen; in den wäßr. Destillaten, die nicht mit $HgCl_2$ behandelt wurden (insgesamt etwa 5 l), sammelten sich Öltröpfchen, die erstarrten (dimeres Ringsulfid). Im Destillationsrückstand blieben höhermolekulare Produkte zurück.

Aus den vereinigten Hg-Salzen (feucht 59 g) wurde durch Zersetzung mit Alkali und Wasserdampfdestillation das reine *Thia-cycloheptan* in 52%iger Ausbeute gewonnen. Sdp. 173 bis 174°. Es besitzt starken, gegenüber den niedrigeren Ringhomologen besseren Geruch.

d_4^{20} 0,9883, n_D^{20} 1,5137. Ber. M_D 35,81[17]. Gef. M_D 35,39.

Die *Quecksilber(II)-chlorid-Verbindung*, $(CH_2)_6{>}S, HgCl_2$, (aus Methanol) zersetzt sich schon beim Trocknen auf dem Wasserbad und in der Kapillare von etwa 150° an.

$C_6H_{12}Cl_2SHg$ (387,74). Ber. C 18,58, H 3,12, Cl 18,29.
Gef. C 18,65, H 2,95, Cl 18,00.

Die obigen Niederschläge aus den wäßr. Destillaten waren fast reines *1,8-Dithia-cyclotetradecan*. Sie wurden vereinigt (0,6 g, 5,2% d. Th.) und aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 79°. Die Substanz ist bei Raumtemp. geruchlos, zeigt aber beim Erwärmen auf etwa 100° einen schwachen moschusartigen Geruch.

$C_{12}H_{24}S_2$ (232,44). Ber. C 62,00, H 10,41, S 27,59.
Gef. C 62,20, H 10,68, S 27,13.

Molgewichtsbestimmung. 0,685, 0,676, 0,537 mg Substanz in 10,43, 11,31 mg Campher, bzw. in 16,03 mg Lactam der cis-Hexahydro-p-aminobenzoesäure[18]: Δ = 10,7, 9,5, 6,3°. Mol.-Gew. gef. 246, 252, 213.

Bestimmung der molaren Schmelzpunkterniedrigung. 0,837 mg Azobenzol, 0,578 mg Diphenylamin, 0,673 mg Phenanthren in 10,89, 10,24, 12,22 mg $(CH_2)_6S(CH_2)_6S$ gaben für Δ: 2,4, 1,9, 1,8°. Daraus E = 5,7, 5,7, 5,8.

Thia-cyclooctan und 1,9-Dithia-cyclohexadecan[19].

Da nach einem (gegenüber dem obigen) verbesserten Verfahren mit anteilweisen Zusätzen das Thia-cyclooctan nur in etwa 7%iger und daneben das dimere Ringsulfid in etwa 6%iger Ausbeute erhalten werden konnte, wurde

---

[17] Nach *A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. J. Jeffery* und *J. Leicester*, Chem. and Ind. **1950**, 358.

[18] *G. Wendt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 426 (1942). Ausführung nach *J. Pirsch*, Angew. Chem. **51**, 74 (1938).

[19] Bearbeitet von *W. Konar*.

unter Anwendung einer Zutropfvorrichtung[20] mit Wollfadenheber[21] (Abb. 4) eine Apparatur[20] benutzt, die eine kontinuierliche Durchführung der Cyclisierungsreaktion in sehr hoher Verdünnung unter Stickstoff bei völligem Luftausschluß ermöglichte. Als Lösungsmittel diente wasserfreier Alkohol wie oben (A.) und als Reaktionsgefäß ein 6-l-Schliffkolben mit 2 langen Rückflußkühlern und je einer angeschlossenen Zutropfvorrichtung. Man ließ die beiden Lösungen von 25,8 g (0,1 Mol) 1,7-Dibromheptan und der äquival. Menge Na_2S in je 500 ml A. durch die beiden Kühler durch den Rückfluß in 3 l lebhaft siedenden A. in 146 Stdn. möglichst gleichmäßig[22] einlaufen und kochte hernach noch weitere 24 Stdn.

Der aus dem erkalteten Reaktionsgemisch abfiltrierte Niederschlag (4,9 g) war zufolge seiner Löslichkeitseigenschaften nicht einheitlich und enthielt nach der Analyse höchstwahrscheinlich Polymere. Nach Abdestillieren des Alkohols aus dem Filtrat, Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf, bis keine Öltröpfchen mehr übergingen, und Behandlung aller Destillate mit $HgCl_2$ ergab die Aufarbeitung der vereinigten Hg-Salze (22,8 g) 4,43 g (34% d. Th.) reines *Thia-cyclooctan* vom $Sdp._{10}$ 70,5 bis 71°. Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch.

$C_7H_{14}S$ (130,24).

Ber. C 64,55, H 10,84, S 24,62.
Gef. C 64,43, H 11,09, S 24,59.

d_4^{20} 0,9910, n_D^{20} 1,5190. Ber. M_D 40,46[17].
Gef. M_D 39,89.

Die *Quecksilber(II)-chlorid-Verbindung*, $(CH_2)_7{>}S, HgCl_2$, schmilzt in geschlossener Kapillare bei 129 bis 129,5°.

$C_7H_{14}Cl_2SHg$ (401,77).

Ber. C 20,93, H 3,51. Gef. C 21,16, H 3,82.

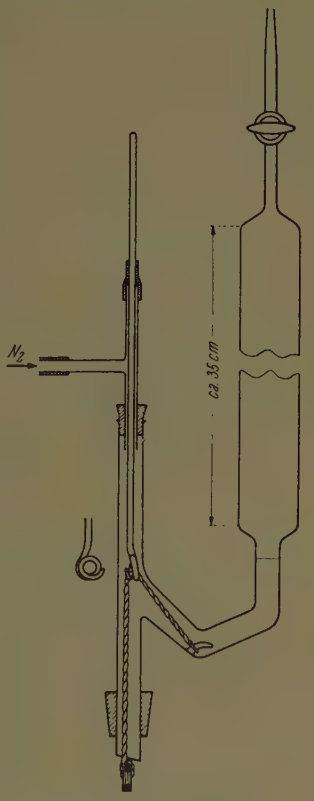


Abb. 4. Zutropfvorrichtung mit Wollfadenheber.

Das *Methyl-heptamethylen-sulfoniumjodid* bildet sich leicht in ätherischer Lösung bei Raumtemp. Blättchen vom Schmp. 125 bis 126° (Zers.).

$C_8H_{17}JS$ (272,20). Ber. C 35,30, H 6,30, J 46,63.
Gef. C 35,40, H 6,31, J 46,52.

---

[20] *W. Konar*, Dissertation Wien (1951).
[21] *H. Hunsdiecker* und *H. Erlbach*, Chem. Ber. 80, 132 (1947).
[22] Bei der Na_2S-Lösung wurde die Wirksamkeit des Wollfadenhebers im Verlauf des Versuches offensichtlich durch geringe Ausscheidung von Schwefel behindert. Indessen genügte Heben und Senken des Hebers, um sogleich wieder eine höhere Tropfgeschwindigkeit zu erreichen.

Cyclo-heptamethylensulfon; durch vorsichtiges Erwärmen von Thiacyclooctan mit H_2O_2 (35%ig)[23]. Farblose Nädelchen vom Schmp. 61°.

$C_7H_{14}O_2S$ (162,24). Ber. C 51,82, H 8,70, S 19,76.
Gef. C 51,77, H 8,78, S 19,74.

1,9-Dithia-cyclohexadecan. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation nach der Cyclisierung wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, der Ätherrückstand aus einem Kugelrohr im Hochvak. destilliert und das auskristallisierte Dimere abgesaugt (0,51 g, 3,9% d. Th.). Farblose Plättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 68 bis 69°. Die Substanz besitzt feinen, bei gelindem Erwärmen deutlicheren moschusartigen Geruch.

$C_{14}H_{28}S_2$ (260,48). Ber. C 64,55, H 10,84, S 24,62.
Gef. C 64,49, H 10,79, S 24,57.

Molgewichtsbestimmung. 0,1918, 0,3705 g Substanz in 13,17 g Benzol: Δ = 0,309, 0,583°. Mol.-Gew. gef. 240, 246.

Thia-cyclononan und 1,10-Dithia-cyclooctadecan[19].

0,1 Mol 1,8-Dibromoctan und 0,2 Mol Na_2S wurden ähnlich wie beim Thia-cyclooctan beschrieben, in insgesamt 270 Stdn. umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 6,0 g Hg-Salze und daraus 0,95 g (6,6% d. Th.) *Thia-cyclononan* vom $Sdp._{10}$ 62 bis 65°, von ziemlich intensivem, gegenüber dem Thia-cyclooctan milderem Geruch.

$C_8H_{16}S$ (144,27). Ber. C 66,60, H 11,18, S 22,22.
Gef. C 66,63, H 11,09, S 21,92.

d_4^{20} 0,9858, n_D^{20} 1,5185. Ber. M_D 45,11[17]. Gef. M_D 44,38.

Die *Quecksilber(II)-chlorid-Verbindung,* $(CH_2)_8{>}S, HgCl_2$, schmilzt in zugeschmolzener Kapillare bei 92 bis 93°.

$C_8H_{16}Cl_2SHg$ (415,80). Ber. C 23,11, H 3,88. Gef. C 22,62, H 3,98.

Methyl-octamethylen-sulfoniumjodid, Farblose Blättchen vom Schmp. 124 bis 124,5° (Zers.).

$C_9H_{19}JS$ (286,23). Ber. C 37,76, H 6,69, J 44,34.
Gef. C 37,74, H 6,55, J 44,41.

Cyclo-octamethylensulfon. Farblose, glänzende Blättchen (aus Benzin). Schmp. 81,5 bis 82°.

$C_8H_{16}O_2S$ (176,27). Ber. C 54,51, H 9,15, S 18,19.
Gef. C 54,68, H 9,23, S 18,19.

1,10-Dithia-cyclooctadecan. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation nach der Cyclisierung wurden 0,96 g (6,7% d. Th.) des Dimeren isoliert. Farblose Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 55 bis 55,5° von schwachem, entfernt moschusähnlichem Geruch mit einer Komponente des Thioäthergeruches.

$C_{16}H_{32}S_2$ (288,54). Ber. C 66,60, H 11,18, S 22,22.
Gef. C 66,86, H 11,35, S 21,78.

[23] *D. S. Tarbell* und *C. Weaver,* J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2941 (1941), Tetramethylensulfon.

Ringspaltungen mit Methyljodid.

Allgemeines.

Die Spaltungsversuche wurden durch Erhitzen der Substanzen mit Methyljodid, fallweise unter Zusatz von Aceton[24], im Einschmelzrohr (bei schwerlöslichen Stoffen im Schüttelbombenofen) durchgeführt. Nach unseren bisherigen Versuchen erscheint die Zweckmäßigkeit des Acetons noch zweifelhaft. Die durch Umkristallisieren gereinigten Reaktionsprodukte erwiesen sich als identisch mit den erwarteten Verbindungen. Die ω,ω'-Diphenoxy- und ω,ω'-Di-β-naphthoxyalkane gaben in allen Fällen gut stimmende Analysenzahlen für C und H, die gleichen Schmelzpunkte wie die authentischen Vergleichspräparate und in den Mischproben mit den letzteren keine Schmelzpunkterniedrigungen. Alle Jodide von quartären Ammoniumbasen zeigten bei der Titration mit $AgNO_3$-Lösung den richtigen Jodgehalt.

Ringoxyde[25] *und Ringsulfide*[16, 19].

Aus den Reaktionsgemischen der Ringoxyde wurden die leichtflüchtigen Anteile abdestilliert und die Rückstände mit einem großen Überschuß von Na-Phenolat bzw. Na-β-Naphtholat in wasserfr. Alkohol gekocht. Bei den Ringsulfiden wurden die entsprechenden Rückstände erst mit Äther und

Tabelle 1.

Substanz	g	CH_3J g	Aceton ml	Temp. ° C	Erhitzungsdauer Stdn.	Reaktionsprodukt	g	Schmp. ° C	Ringspaltung %
Tetrahydrofuran	0,23	6,0	2,0	160	44	1,4-Diphenoxybutan	0,12	99	16
1,6-Epoxyhexan	0,21	5,5	1,5	160	48	1,6-Di-β-naphthoxyhexan	0,47	152	60
Dioxan	0,22	9,3	1,0	160	48	1,2-Di-β-naphthoxyäthan	0,04	217	2,5
Thiacycloheptan	0,26	6,8	3,0	133 bis 149	17	1,6-phenoxyhexan	0,36	82,5	60
Thiacyclooctan	0,22	11,3	—	143 bis 145	22	1,7-Di-β-naphthoxyheptan	0,13	68	20
Thiacyclononan	0,22	10,0	—	162	50	1,8-Di-β-naphthoxyoctan	0,15	128	25

[24] *E. Grischkewitsch-Trochimowski*, J. russ. physik.-chem. Ges. 48, 951 (1916); Chem. Zbl. **1923 I**, 1505.

[25] Bearbeitet von *E. Rintersbacher-Wlasak*.

Wasser aufgenommen, die ätherischen Lösungen mit $CaCl_2$ getrocknet und die Ätherrückstände wie oben weiterbehandelt. Die in der Tabelle 1 angegebenen Prozentzahlen für die Ringspaltung beziehen sich auf die isolierten, meist ziemlich reinen ω,ω'-Diphenoxy- bzw. ω,ω'-Di-β-naphthoxyalkane.

Ringimine[25].

N-p-Toluolsulfonyl-trimethylenimin[26] (0,30 g) wurde mit CH_3J (8 g) und wasserfreiem Aceton (1,5 ml) 50 Stdn. auf 150° erhitzt, der leichtflüchtige Anteil abdestilliert, der Rückstand mit Äther und Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet und der ölige Rückstand der Ätherlösung mit wenig kaltem wasserfreiem Alkohol versetzt. Der hierbei entstandene Niederschlag von p-Toluolsulfojodid (0,38 g, 95% d. Th.) schmolz und zersetzte sich bei etwa 75 bis 80° (Lit.[27] 84 bis 85°). Identifizierung durch Überführung in p-Toluolsulfamid (Mischschmp.). Aus der obigen alkohol. Lösung wurde mittels Na-β-Naphtholats 1,3-Di-β-naphthoxypropan (roh 0,34 g, 73% d. Th.) erhalten. Bei wiederholtem Auskochen des Eindampfrückstandes der obigen wäßr. Lösung (0,27 g, hellgelbe Kristalle) mit wenig wasserfreiem Alkohol blieben farblose Kristalle von N-Methyl-trimethylenimin-methyljodid[28] (0,05 g, 17% d. Th.) ungelöst, während Tetramethylammoniumjodid in Lösung ging.

Pyrrolidin und CH_3J (Mole 1 : 10) ergab nach 24stündg. Erhitzen auf 150 bis 160° fast quantitativ N,N-Dimethylpyrrolidiniumjodid.

N-p-Nitrophenyl-pyrrolidin[29] gab mit CH_3J auf 120° (13 Stdn.) bzw. mit Acetonzusatz auf 150° (48 Stdn.) erhitzt, fast zur Gänze unverändertes Ausgangsmaterial bzw. etwa 50% von diesem bei weitgehender Verkohlung.

N-Benzoyl-pyrrolidin (1,00 g) wurde mit CH_3J (8,2 g) 20 Stdn. auf 135° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab N,N-Dimethyl-pyrrolidiniumjodid (0,30 g, 23% d. Th.), Benzoesäure (0,15 g, entsprechend einer 22%igen Bildung von Benzoyljodid, Schmp. und Mischschmp. 121°) und unverändertes Ausgangsmaterial.

N,N-Dimethyl-piperidiniumjodid wurde durch CH_3J (mit Acetonzusatz) bei 145° (70 Stdn.) nicht verändert, bei 155 bis 160° (60 Stdn.) trat starke Verkohlung auf.

N-p-Nitrophenyl-piperidin[30] (0,70 g) und CH_3J (4,4 g) bildeten nach 19stündg. Erhitzen auf 110° das unseres Wissens noch nicht bekannte *N-Methyl-N-p-nitrophenyl-piperidiniumjodid*, welches aus dem Reaktionsgemisch nach Ätherzusatz ausfiel (0,37 g, 31% d. Th.). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), Zersp. 141°. Das restliche Ausgangsmaterial blieb unverändert.

$C_{12}H_{17}O_2N_2J$ (348,29). Ber. C 41,39, H 4,92, N 8,05, J 36,45.
Gef. C 41,45, H 4,88, N 8,38, J 36,28.

---

[26] *W. Marckwald* und *A. v. Droste-Huelshoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 3265 (1898).

[27] *R. Otto* und *J. Tröger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 479 (1891).

[28] *G. M. Gibson*, *J. Harley-Mason*, *A. Litherland* und *F. G. Mann*, J. Chem. Soc. London **1942**, 174.

[29] *J. E. Lu Valle*, *D. B. Glass* und *A. Weissberger*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2228 (1948).

[30] *E. Lellmann* und *W. Geller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2282 (1888).

Auch in einem bei 150° ausgeführten Versuch konnte eine Ringspaltung nicht herbeigeführt werden.

N-o,p-Dinitrophenyl-piperidin[31] wurde von CH_3J (150°, 17 Stdn.) nicht angegriffen.

N-Benzoyl-piperidin und CH_3J ergaben nach 20stündg. Erhitzen auf 160° etwa 50% N,N-Dimethyl-piperidiniumjodid und Benzoesäure.

N-p-Toluolsulfonyl-piperidin (0,95 g) wurde mit CH_3J (9,5 g) und Aceton (4,5 ml) 24 Stdn. auf 150° erhitzt und nach Abdestillieren der leichtflüchtigen Anteile der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol versetzt, wobei sich p-Toluolsulfojodid ausschied (0,43 g, 38% d. Th.). Aus dem Eindampfrückstand des alkohol. Filtrats konnte N,N-Dimethyl-piperidiniumjodid (etwa 37%) isoliert werden.

N,N-Dimethyl-hexamethyleniminiumjodid[32] ergab nach 60stündg. Erhitzen mit CH_3J (mit Acetonzusatz) auf 155 bis 160° nur unverändertes Ausgangsmaterial (neben wenig verkohlter Substanz).

N,N-Hexamethylen-piperidiniumjodid[33] (0,17 g) wurde mit CH_3J (9 g) und Aceton (1,5 ml) 46 Stdn. auf 160° erhitzt (starke Verkohlung). Die Aufarbeitung und Behandlung mit Na-β-Naphtholat lieferte 1,6-Di-β-naphthoxyhexan (roh 0,02 g, 9% d. Th.).

N,N-Dimethyl-heptamethyleniminiumjodid, welches noch nicht bekannt zu sein scheint, wurde durch Behandlung von N-Methyl-azacyclooctan[2] mit CH_3J unter Kühlung dargestellt. Derbe Kristalle (aus Alkohol). Zersp. 268 bis 270°.

$C_9H_{20}NJ$ (269,18). Ber. C 40,16, H 7,49, J 47,15.
Gef. C 39,85, H 7,47, J 47,11.

Die Substanz wird durch CH_3J (150°, 20 Stdn.) nicht angegriffen.

N,N'-Dimethyl-piperazin-bis-methyljodid blieb nach Erhitzen mit CH_3J und etwas Aceton (160°, 48 Stdn.) unverändert.

N,N'-Di-p-toluolsulfonyl-1,5-diaza-cyclooctan[26] (0,30 g) wurde mit CH_3J (4,3 g) und Aceton (1,5 ml) 48 Stdn. auf 160° erhitzt. Aus dem ziemlich verkohlten Reaktionsgemisch konnte Tetramethyl-ammoniumjodid (0,16 g, 53% d. Th.) und mittels Na-β-Naphtholats 1,3-Di-β-naphthoxypropan (0,23 g, 49% d. Th.) erhalten werden.

1,10-Diaza-cyclooctadecan[34] (0,11 g) und CH_3J (6,5 g) mit Aceton (1,5 ml) ergaben nach 46stündg. Erhitzen auf 150 bis 155° neben Tetramethyl-ammoniumjodid (0,05 g, 29% d. Th.) nach Behandlung mit Na-β-Naphtholat 1,8-Di-β-naphthoxyoctan (roh 0,08 g, 23% d. Th.). Das N,N'-Di-p-toluolsulfonyl-Derivat dieser Base führte in einem ähnlichen Versuch zu noch besseren Ausbeuten, nämlich 43% bzw. 38% d. Th.

ω,ω'-Di-β-naphthoxyalkane[25].

Aus der Reihe der für Vergleichszwecke durch etwa 10stündg. Kochen der Dibromalkane mit der 6fachen berechneten Menge Na-β-Naphtholat

[31] *L. Spiegel* und *H. Kaufmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 681 (1908).
[32] *A. Müller* und *A. Sauerwald*, Mh. Chem. **48**, 731 (1927).
[33] *A. Müller* und *E. Rölz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 573 (1928).
[34] *A. Müller* und *L. Kindlmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 421 (1941).

in wasserfreiem Alkohol in möglichst konz. Lösung in über 95%igen Rohausbeuten hergestellten und durch Umkristallisieren aus wasserfreiem Alkohol als farblose Kristalle erhaltenen ω,ω'-Di-β-naphthoxyalkane sind die folgenden, wie es scheint, noch nicht bekannt:

1,4-Di-β-naphthoxybutan, Schmp. 181°,
1,5-Di-β-naphthoxypentan, Schmp. 78°,
1,7-Di-β-naphthoxyheptan, Schmp. 68°,
1,8-Di-β-naphthoxyoctan, Schmp. 128°.

Sämtliche Substanzen gaben bei der Analyse die richtigen Werte für C und H.

Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. *H. Wagner* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Über die Racemisierung des Isopelletierins und Methylisopelletierins.

Von

F. Galinovsky, G. Bianchetti und O. Vogl.

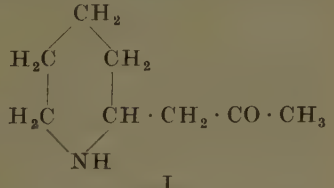
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 10. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

Synthetisches Isopelletierin wird mit optisch aktiver Dinitrodiphensäure, Methylisopelletierin mit Weinsäure in die optischen Antipoden gespalten. Die optisch aktiven Basen erleiden in alkalischer Lösung Autoracemisierung, dagegen nicht in saurer Lösung. Die Geschwindigkeit der Racemisierung in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen pH-Werten wird untersucht. Die Racemisierung des Methylisopelletierins verläuft bedeutend rascher als die des Isopelletierins. Der Mechanismus der Racemisierung wird erörtert.

Bei der Untersuchung der Alkaloide der Rinde von Punica granatum L. hat sich, wie wir vor einiger Zeit mitgeteilt haben[1], ergeben, daß das Isopelletierin (I), das bisher nur in sehr geringer Menge in der Granatapfelbaumrinde aufgefunden worden war, unter den flüssigen Alkaloiden weitaus überwiegt. Die Base wurde optisch inaktiv erhalten. *Tanret*[2] hatte früher zwei flüssige Alkaloide der Granatapfelbaumrinde optisch aktiv erhalten, dagegen erhielten *K. Hess* und *A. Eichel*[3] alle Basen nur inaktiv. Diese Autoren haben sich auch mit der Frage der Racemisierung der erhaltenen Alkaloide beschäftigt[4]. Das von ihnen isolierte Hauptalkaloid des flüssigen Basenanteiles, das Pelletierin genannt wurde,



I

[1] *F. Galinovsky* und *O. Vogl*, Mh. Chem. **83**, 1055 (1952).
[2] *Ch. Tanret*, C. r. acad. sci., Paris **88**, 716 (1879); **90**, 695 (1880).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 380, 1386 (1917).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 741 (1918).

konnte über das Bitartrat in die optischen Antipoden zerlegt werden. Bei der Spaltung des Bitartrats und Destillation der Base trat teilweise Racemisierung ein. Wurde das Bitartrat mit Alkali zerlegt, die Base mit Äther ausgeschüttelt und dann dem Äther mit 1 n H_2SO_4 entzogen, erhielten *Hess* und *Eichel* das optisch aktive Sulfat. Das in geringerer Menge in der Rinde vorkommende zweite flüssige Alkaloid, das Methylisopelletierin (II), wurde ebenfalls mit Weinsäure gespalten, die in Freiheit gesetzte Base racemisierte sich nicht bei der Destillation.

Wie eingangs erwähnt, hatten wir gefunden, daß das Isopelletierin in der Granatapfelbaumrinde in größerer Menge vorkommt, während es nach den Angaben der früheren Bearbeiter darin nur in geringer Menge vorkommen sollte. Es lag die Vermutung nahe, daß das Pelletierin der Literatur in Wirklichkeit Isopelletierin ist, um so mehr als die von *Hess* und *Eichel*[5] für das Pelletierin angegebene Strukturformel eines β-(2-Piperidyl)-propionaldehyds nicht richtig sein kann, da ein synthetisches Produkt dieser Konstitution andere Eigenschaften hat[6], als sie für das Pelletierin angegeben werden.

Wir haben nun als Beitrag zur Beantwortung der Frage, ob die flüssigen Alkaloide der Granatapfelbaumrinde optisch aktiv vorkommen bzw. ob die Inaktivität auf Racemisierung bei der Aufarbeitung der Alkaloide zurückzuführen ist, die Racemisierung und ihre Geschwindigkeit am optisch aktiven synthetischen Isopelletierin und N-Methylisopelletierin studiert. Beim Methylisopelletierin als dem nächsthöheren Ringhomologen des Hygrins waren ähnliche Verhältnisse wie bei dieser Base zu erwarten, bei der schon *Späth* und *Kittel*[7] angenommen hatten, daß sie, falls sie in der Natur optisch aktiv vorkommt, nach der in üblicher Weise durchgeführten Aufarbeitung racemisiert zu erwarten sei. Wir konnten inzwischen diese Annahme durch Studium der Racemisierung von optisch aktivem synthetischen Hygrin experimentell vollauf bestätigen[8]. Auch theoretisch sind diese Racemisierungen von Interesse, da die CO-Gruppe in all den genannten Alkaloiden ja nicht in α-Stellung zum asymmetrischen C-Atom steht — in solchen Fällen tritt bekanntlich oft leicht Racemisierung ein —, sondern sich in β-Stellung dazu befindet.

Es gelang nun sowohl synthetisches Isopelletierin als auch N-Methylisopelletierin in die optischen Antipoden zu spalten. Bei der ersteren Verbindung konnte mit Weinsäure keine Spaltung erzielt werden, wohl aber wurden mit den optisch aktiven 6,6′-Dinitro-2,2′-diphensäuren gut kristallisierte Salze erhalten. Das mit der rechtsdrehenden Säure erhaltene saure Dinitrodiphenat schmolz bei 181° und war das Salz

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1192 (1917).

[6] *F. Galinovsky* und *R. Weiser*, Exper. **6**, 553 (1950). — *F. Galinovsky*, *O. Vogl* und *R. Weiser*, Mh. Chem. **83**, 114 (1952).

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 942 (1943).

des (—)-Isopelletierins. Das Methylisopelletierin ließ sich mit Weinsäure in die Antipoden spalten. Es gab mit d-Weinsäure das bei 131° schmelzende Bitartrat der rechtsdrehenden Base. Das optisch aktive Isopelletierin und Methylisopelletierin wurden nun unter Vermeidung höherer Temperaturen und stärker alkalischer Lösungen in Freiheit gesetzt und fortlaufend die Drehung bestimmt. Beide Alkaloide zeigen in wäßriger und alkoholischer Lösung Autoracemisierung, die Drehungsabnahme geht in Wasser weit rascher vor sich als in Äthanol. Dabei hat das Methylisopelletierin eine bedeutend größere Racemisierungsgeschwindigkeit als das Isopelletierin. Die Drehungsabnahme beider Verbindungen in Äthanol zeigt die Abb. 1. Das (+)-Methylisopelletierin-d-bitartrat zeigt in alkalischer wäßriger Lösung Drehungsabnahme bis zum Wert der Weinsäure, im sauren Bereich bleibt die Drehung konstant. Beim Isopelletierin bleibt die optische Aktivität in saurem Gebiet gleichfalls erhalten, z. B. auch bei Erhitzen einer wäßr. Lösung vom pH-Wert 1 auf dem Wasserbad. Ebensowenig ändert sich die Drehung bei der Destillation der Basen im Wasserstrahlvak. In alkalischer wäßr. Lösung zeigen beide Alkaloide jedenfalls die größte Racemisierungsgeschwindigkeit, wobei diese mit dem pH-Wert stark ansteigt.

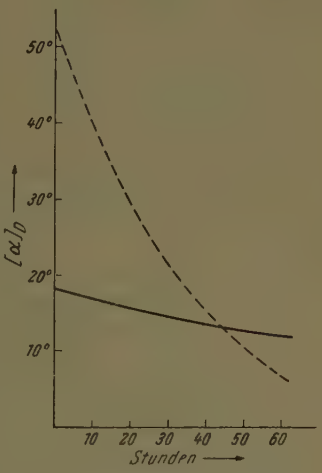
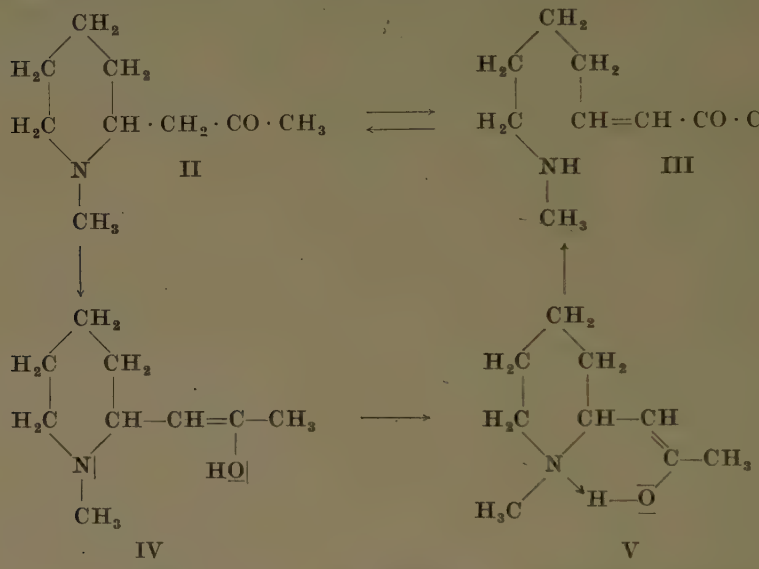


Abb. 1. Drehungsabfall in Äthanol bei 15°.
——— Isopelletierin.
– – – – Methylisopelletierin.

Zur Frage des Mechanismus der Autoracemisierung, der am Beispiel des Methylisopelletierins dargelegt sei, ist folgendes zu sagen. Die Racemisierung muß, wie schon beim Hygrin ausgeführt wurde[8], über ein symmetrisches Zwischenprodukt der Formel III gehen, das mit II in alkalischer Lösung im Gleichgewicht steht und aus dem sich beide Antipoden von II in gleicher Menge zurückbilden. Die Verbindung III enthält die Bindung vom Stickstoff zum asymmetrischen C-Atom gelöst und in α,β-Stellung zur Ketogruppe eine Doppelbindung. Diese Umlagerung ist völlig analog der bei zahlreichen offenkettigen Keto-*Mannich*-Basen in Gegenwart basischer Katalysatoren beobachteten Spaltung

[8] *F. Galinovsky* und *H. Zuber*, Mh. Chem. **84**, 798 (1953). Mit der Racemisierung des Hygrins wurde auch die Tatsache in Zusammenhang gebracht, daß das natürliche wie synthetische Cuskhygrin die Mesoform vorstellt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit zeigen *Cl. Schöpf*, *G. Benz*, *Fr. Braun*, *H. Hinkel* und *R. Rokohl* [Ang. Chem. **65**, 161 (1953)], daß auch das synthetische 1,3-Bis-(N-methyl-α-piperidyl)-propanon-(2) die Mesoform darstellt.

in Amin und Vinylketon[9]. Auch Hygrin, Isopelletierin und Methylisopelletierin (ebenso Cuskhygrin und Lobelanin) können als Keto-*Mannich*-Basen im weiteren Sinn aufgefaßt werden. Als erster Schritt zur Bildung der ungesättigten Zwischenverbindung III ist nun eine Enolisierung anzunehmen. Dafür spricht, daß die Racemisierung des Hygrins und der Alkaloide der Granatapfelbaumrinde nur in alkalischem



Gebiet vor sich geht. Aus der Enolform IV kann sich dann über ein Zwischenprodukt V, das eine Wasserstoffbrücke in einem sechsgliedrigen Chelatring enthält, unter Übergang des Protons vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom und unter Elektronenverschiebung vom Sauerstoff über die C-Seitenkette zum Stickstoff die Verbindung III bilden, die erst die Racemisierung erklärt. Auch der rückläufige Vorgang könnte durch eine H-Brückenbildung vom N- zum O-Atom der Ketogruppe eingeleitet werden. Hier wird aber das größere Problem des Mechanismus der *Mannich*-Reaktion selbst berührt. Was den für die Umwandlung von II in III angenommenen „H-Brückenmechanismus" anlangt, ist es von Interesse, daß für den Zerfall einer offenkettigen tertiären Keto-*Mannich*-Base in Vinylketon und sekundäres Amin von *Snyder* und *Brewster*[10] ein dem oben angegebenen Reaktionsweg völlig analoger Mechanismus über Enolform und Chelat in Betracht gezogen wurde.

[9] Siehe z. B. *C. Mannich, W. Koch* und *F. Borkowsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 355 (1937). — *C. Mannich* und *J.-P. Fourneau*, ibid. **71**, 2090 (1938). — *C. Mannich* und *W. Koch*, ibid. **75**, 803 (1942).

[10] *H. R. Snyder* und *J. H. Brewster*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 4230 (1948).

Was nun die Frage nach der optischen Aktivität des Isopelletierins und Methylisopelletierins in der Granatapfelbaumrinde betrifft, zeigen die von uns durchgeführten Versuche, daß, falls die beiden Alkaloide in der Rinde optisch aktiv vorkommen, bei einer in der üblichen Weise vorgenommenen Extraktion und Aufarbeitung der Basen ihre völlige oder teilweise Racemisierung zu erwarten ist. Beim Isopelletierin mit seiner geringeren Racemisierungsgeschwindigkeit wäre es durchaus möglich, daß bei schonender Extraktion und rascher Aufarbeitung, besonders auch bei baldiger Überführung der Base in ein Salz, die optische Aktivität zum Teil erhalten bleibt. Damit wäre auch die Tatsache, daß *Tanret*[2], der bei der Isolierung der Basen etwas schonendere Methoden angewendet hat, noch optische Aktivität feststellen konnte, zu erklären.

Wir werden in Kenntnis der Bedingungen für die Erhaltung der optischen Aktivität der beiden Alkaloide der Granatapfelbaumrinde versuchen, aus der Rinde vor allem Isopelletierin, das darin ja in größerer Menge vorkommt, optisch aktiv zu isolieren. Auch der oben angegebene Reaktionsmechanismus der Racemisierung soll durch weitere Versuche erhärtet werden.

Experimenteller Teil.

Spaltung des racem. Isopelletierins.

1,25 g synthetisches Isopelletierin[11], welches über das bei 148° schmelzende Pikrat gereinigt worden war, wurden in 15 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 2,90 g d-6,6′-Dinitro-2,2′-diphensäure in 20 ml Methanol versetzt. Nach einigen Stdn. trat reichliche Kristallabscheidung ein, bei Zugabe von Impfkristallen erfolgte die Kristallisation sofort. Es wurden 2,3 g gelbes Dinitrodiphenat erhalten, das bei 177 bis 178° schmolz. Nach einmaligem Umlösen aus Methanol war die Verbindung rein und zeigte den konstanten Schmp. von 180 bis 181° (unter Zers.). Sie stellte das saure Dinitrodiphenat des (—)-Isopelletierins vor.

$C_8H_{15}ON \cdot C_{14}H_8O_8N_2$. Ber. C 55,81, H 4,90. Gef. C 55,57, H 4,98.

Drehung: $\alpha_D^{23} = +2{,}46°$ (Pyridin, $c = 3{,}14$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{23} = +156{,}7°$.

(—)-Isopelletierin: 0,80 g d-Dinitrodiphenat wurden fein gepulvert und im Scheidetrichter mit 6 ml 1 n HCl versetzt. Zur Entfernung der Dinitrodiphensäure wurde 3mal mit je 30 ml Äther ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung mit Soda alkalisch gemacht und wieder 3mal mit Äther ausgezogen. Der Ätherauszug wurde nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 rasch, ohne zu erwärmen, im Vak. eingeengt, nochmals mit Na_2SO_4 getrocknet und die filtrierte Lösung dann völlig zur Trockene gebracht. Es wurde sofort die optische Aktivität der zurückbleibenden Base bestimmt.

Drehung: $\alpha_D^{23} = -0{,}74°$ (absol. Alkohol, $c = 8{,}18$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{23} = -18{,}1°$.

---

[11] *J. P. Wibaut* und *J. I. De Jong*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 485 (1949). — *J. Meisenheimer* und *E. Mahler*, Ann. Chem. **462**, 301 (1929).

(+)-Isopelletierin: Bei der in der oben beschriebenen Weise durchgeführten Spaltung von 1,25 g d,l-Isopelletierin mit l-Dinitrodiphensäure wurden 2,34 g Dinitrodiphenat des (+)-Isopelletierins erhalten. Schmp. nach dem Umlösen aus viel Methanol: 181° unter Zers.

Drehung: $\alpha_D^{23} = -2{,}58°$ (Pyridin, $c = 3{,}32$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{23} = -155{,}4°$.

In gleicher Weise wie oben wurde nun die Base in Freiheit gesetzt und ihre optische Aktivität bestimmt.

Drehung: $\alpha_D^{23} = +0{,}84°$ (96%iger Alkohol, $c = 9{,}41$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{23} = +17{,}9°$.

Racemisierungsversuche mit optisch aktivem Isopelletierin.

(+)-Isopelletierin, dessen Anfangsdrehung in 96%igem Alkohol (siehe oben) 17,9° betrug, zeigte einen ständigen Drehungsabfall. Bei einer Temp. von 23° betrug die spezif. Drehung nach 14 Stdn. 13,8°, die halbe Drehung war nach 34 Stdn. erreicht. Beim (—)-Isopelletierin, das in absol. Alkohol eine Anfangsdrehung von — 18,1° aufwies, war bei 15° nach 115 Stdn. ein Drehungsabfall auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes zu beobachten. Die gleiche Verbindung, die zuerst einige Tage frei vom Lösungsmittel im Exsiccator aufgehoben und dann im Wasserstrahlvak. (Kugelrohr, 100° Luftbadtemp.) destilliert worden war, zeigte in Wasser eine spezif. Drehung $[\alpha]_D^{15}$ von — 14,1°. Die Halbwertszeit betrug bei 15° 36 Stdn. Die Racemisierung des Isopelletierins verläuft also in Wasser zirka 3mal so schnell wie in absol. Alkohol.

In wäßr., saurer Lösung (pH 1 bis 2) blieb die optische Aktivität des Isopelletierins, auch beim Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbad, erhalten.

Spaltung des racem. N-Methylisopelletierins.

N-Methylisopelletierin: Die Base wurde, wie früher beschrieben[12], dargestellt, nur wurde statt Acetondicarbonsäure Acetessigsäure verwendet, um die Bildung von 1,3-Bis-(N-methyl-α-piperidyl)-propanon-(2) zu vermeiden und damit die Ausbeute zu erhöhen.

5,1 g N-Methyl-α-piperidon wurden in 100 ml absol. Äther gelöst und langsam eine Lösung von 0,52 g $LiAlH_4$ in 100 ml Äther zugefügt und anschließend die Lösung noch 1 Std. am Wasserbad gelinde erhitzt. Nun wurde unter Kühlung eine Acetessigsäurelösung zugefügt, die aus 10 g Acetessigester und 300 ml $2^1/_2$%iger KOH bereitet und 24 Stdn. stehen gelassen worden war. Die Lösung wurde dann mit 0,1 n HCl auf pH 7 gebracht, der Äther im Vak. bei Zimmertemp. entfernt und 48 Stdn. stehengelassen. Nun wurde die Lösung im Vak. auf zirka 60 ml eingeengt, kongosauer gemacht, im Extraktor erschöpfend mit Äther ausgezogen und schließlich die stark alkalisch gemachte Lösung wieder mit Äther extrahiert. Das erhaltene Öl, fast reines Methylisopelletierin, wurde bei 90 bis 100° im Wasserstrahlvak. im Kugelrohr destilliert. Es wog 3,9 g, das sind 56% d. Th., bezogen auf N-Methyl-α-piperidon.

Spaltung: 7 g der synthetischen Base wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 6,8 g d-Weinsäure in 20 ml Methanol versetzt. Nach 2tägigem Stehen im Eisschrank hatten sich 5 g grobkristallines Bi-

[12] *F. Galinovsky, A. Wagner* und *R. Weiser*, Mh. Chem. 82, 551 (1951).

tartrat ausgeschieden. Aus der Mutterlauge wurden noch weitere Mengen erhalten. Der Schmp. lag bei 127° und stieg durch Umlösen aus Methanol auf 130 bis 131°. Die Verbindung war das d-Bitartrat des (+)-Methylisopelletierins. Zur Analyse wurde bei 1 Torr und 60° 1 Std. getrocknet.

$C_{13}H_{23}O_7N$. Ber. C 51,13, H 7,59. Gef. C 51,04, H 7,80.

Drehung: $\alpha_D^{20} = +0{,}70°$ (Wasser, $c = 6{,}63$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{20} = +21{,}1°$.

Racemisierungsversuche mit (+)-N-Methylisopelletierin.

(+)-Methylisopelletierin: Das d-Bitartrat wurde in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet, mit kalter gesättigter Sodalösung alkalisch gemacht und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, im Vak., ohne zu erwärmen, auf ein kleines Volumen eingeengt, nochmals mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, ohne nachzuwaschen, und die Lösung im Vak. völlig eingedampft. Von dem zurückbleibenden (+)-Methylisopelletierin wurden sofort die Drehungen in Wasser und absol. Alkohol bestimmt.

Drehung: $\alpha_D^{14} = +2{,}50°$ (absol. Alkohol, $c = 4{,}85$, 1-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{14} = +51{,}5°$.

$\alpha_D^{14} = +0{,}68°$ (Wasser, $c = 3{,}43$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{14} = +39{,}7°$.

Die angegebenen Drehungen waren die höchsten, die gemessen werden konnten. Es ist aber anzunehmen, daß auch hier eine wenn auch geringe Racemisierung eingetreten ist.

Beide Lösungen zeigen beim Stehen Autoracemisierung. Über den Drehungsabfall der alkohol. Lösung unterrichtet Abb. 1. Die halbe Drehung war bei 15° nach 24 Stdn. erreicht. In wäßr. Lösung racemisierte sich das Methylisopelletierin zirka 10mal so rasch. Die halbe Drehung war bei 14° nach 2 Stdn. 10 Min. erreicht.

Nach der Destillation der optisch aktiven Base im Wasserstrahlvak. (100° Luftbadtemp., Kugelrohr) wurde derselbe Drehwert wie vorher gemessen: $\alpha_D^{14} = +2{,}80°$ (absol. Alkohol, $c = 5{,}46$, 1-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{14} = +51{,}3°$.

Racemisierungsversuche mit der Bitartratlösung: Die Drehung der wäßr. Lösung des d-Bitartrats des (+)-Methylisopelletierins blieb auch nach längerem Stehen bei Zimmertemp. konstant. Bitartratlösungen, die auf den pH-Wert 1 bzw. 6,3 gebracht wurden, zeigten ebenfalls nach tagelangem Stehen keine Änderung der Drehung. Dagegen zeigten alkalische Lösungen Autoracemisierung, deren Geschwindigkeit vom pH abhängt. Eine Lösung, deren pH mit Natronlauge auf 7,4 gebracht worden war und die eine Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{19}$ von $+26{,}5°$ ($\alpha_D^{19} = +0{,}98°$, $c = 7{,}4$, 0,5-dm-Rohr) zeigte, erreichte bei 19° nach 45 Stdn. den halben Drehungsabfall. Die Enddrehung (nach 144 Stdn.) betrug $+20{,}8°$. Eine Bitartratlösung vom pH-Wert 9,8 und der spezif. Anfangsdrehung von $+35°$ ($\alpha_D^{15} = +2{,}23°$, $c = 6{,}38$, 1-dm-Rohr) war, was das Methylisopelletierin betrifft, bei 15° nach etwas mehr als 2 Stdn. zur Hälfte racemisiert. Die Enddrehung betrug $+20{,}4°$.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Kondensationen mit halogenierten Aldehyden. VIII. Mitteilung[1]: Borfluorid und Borfluorid-Eisessig als Kondensationsmittel.

Von

Randolph Riemschneider[2].

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 26. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1952.)

Die Reaktion einiger Aromaten und Chloral (II) in Gegenwart von BF_3 bzw. BF_3-Eisessig wird näher untersucht.

Über die Reaktion zwischen Aromaten und Aldehyden unter dem Einfluß von Borfluorid liegen in der einschlägigen Literatur keine Angaben vor[3]. In einigen Patentschriften[4] ist BF_3 neben $AlCl_3$ und H_2SO_4 als Kondensationsmittel für derartige Reaktionen erwähnt worden, jedoch wurden keine Arbeitsvorschriften bekanntgegeben. Um über die Eignung von BF_3 zur Kondensation von Aldehyden mit Aromaten Näheres zu erfahren, haben wir das Verhalten von Di- und Trichloracetaldehyd gegenüber verschiedenen aromatischen Komponenten in Gegenwart von BF_3 und BF_3-Eisessig untersucht:

Aus 3 Mol Anisol (I) und 1 Mol Chloral (II) erhielten wir bei Anwendung von *1 Mol* BF_3 β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan (IV) vom Schmp. 88° (= Methoxychlor) in 80- bis 85%iger Ausbeute (Vers. 1a), bei Anwendung von $\sim$ *0,1 Mol* BF_3 β,β,β-Trichlor-α-

[1] VI. Mitt., Mh. Chem. **83**, 828 (1952); V. Mitt., Z. Naturforsch. **7** b, 277 (1952); IV. Mitt., Mh. Chem. **82**, 600 (1951); III. Mitt., Pharmaz. Zentralhalle **89**, 109 (1950); II. Mitt., Pharmazie **4**, 460 (1949); I. Mitt., Gazz. chim. ital. **78**, 821 (1948). IX. Mitt., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4853 (1953); X. Mitt., Mh. Chem. **84**, 883 (1953).

[2] *Anschrift des Verfassers:* Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

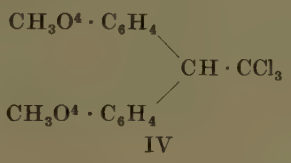
[3] Auf die Tatsache, daß sich BF_3 mit Erfolg zur Kondensation von Anisol und Chloral verwenden läßt, hat Verf. in Anm. 2 der Mitt. IV (l. c. Fußnote 1) hingewiesen.

[4] Z. B. *N. E. Searle*, U. S. P. 2426417.

[4-methoxy-phenyl]-äthanol (III) vom Schmp. 57,5° als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 55 bis 60% (Vers. 1b). Im Versuch 1a wurde III, im Versuch 1b Methoxychlor (IV) als Nebenprodukt isoliert. Um die durch BF_3 begünstigte Polymerisation des Chlorals[5] (II) einzuschränken, wurden die I-II-Kondensationen bei 0° C ausgeführt. — Die *erste Stufe* der Reaktion, die Bildung von III (Gl. 1), wird durch den BF_3-I-Komplex katalysiert, indem dieser den positiven Charakter des p-ständigen H-Atoms von I verstärkt. Daß die „H-Verschiebung" einer BF_3-Komplexverbindung bedarf, geht z. B. aus dem negativen Verlauf der Umsetzung von Toluol und II oder Benzol und II in Gegenwart von BF_3 (ohne Zusätze) hervor. Die *zweite Stufe* der I-II-Kondensation (Gl. 2) ist keine reine Katalyse, da stöchiometrische BF_3-Mengen notwendig sind, wenn IV als Hauptprodukt gewonnen werden soll. Daß III als Zwischenstufe

(Gl. 1) $CH_3O \cdot C_6H_5 + OCH \cdot CCl_3 \longrightarrow CH_3O^4 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CCl_3$

(Gl. 2) $CH_3O^4 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CCl_3 + CH_3O \cdot C_6H_5 \xrightarrow[-H_2O]{}$



IV

bei der Bildung von IV durchlaufen wird, konnte dadurch bestätigt werden, daß IV auch bei der Umsetzung von I und III in Gegenwart von BF_3 im molaren Verhältnis 2 : 1 : 1 bei 0° in einer Ausbeute von 70% entsteht (Vers. 2). Wahrscheinlich tritt $BF_3 \cdot H_2O$ (V) aus, nachdem sich BF_3 an die OH-Gruppe von III angelagert hat; falls V die Rolle von BF_3 einnehmen kann, ist auch mit der Entstehung von $BF_3 \cdot 2\,H_2O$ zu rechnen.

Wie bereits erwähnt, vermag BF_3 die Kondensation von Chloral (II) und Benzol zu β,β,β-Trichlor-α-phenyl-äthanol (VI) *nicht* zu katalysieren. Um die Ausbildung einer für diese Reaktion offenbar notwendigen BF_3-Komplexverbindung zu ermöglichen, arbeiteten wir in Gegenwart von organischen Säuren: Mit BF_3-Eisessig erhielten wir aus II und Benzol im molaren Verhältnis 1 : 2 bei 0 bis 10° β,β,β-Trichlor-α-phenyl-äthanol (VI) vom Schmp. 37° (Vers. 3a); wenn nach dem Einleiten des BF_3 die Kühlung entfernt wurde, entstand das VI-Acetat vom Schmp. 88° (Vers. 3b). Die Temperatur stieg beim Versuch 3b auf ~ 70°. Da BF_3 gleichzeitig ein ausgezeichneter Veresterungskatalysator[6] ist, führte die Reaktion in *einer* Stufe zum Acetat. — Eine Umsetzung im Sinne von

[5] *S. Landolph*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1314 (1877).

[6] *H. D. Hinton* und *J. A. Nieuwland*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2017 (1932).

Gl. 2, also die Bildung des β,β,β-Trichlor-α,α-diphenyl-äthans aus VI (oder II) und Benzol in Gegenwart von BF_3-Eisessig ließ sich nicht feststellen, auch nicht bei Anwendung großer BF_3-Mengen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den bei der Verwendung von BF_3 (ohne Zusätze) gemachten Beobachtungen. Daß dagegen bei der Kondensation von Anisol (I) und Chloral (II) mit BF_3-Eisessig sowohl III als auch IV erhalten wurden (Vers. 4), entsprach durchaus den Erwartungen, da ja die Kondensation von I und II gemäß Gl. 1 und 2 schon mit BF_3 allein gelingt. — Aus Toluol und II erhielten wir bei der Kondensation mit BF_3-Eisessig je nach Reaktionstemperatur β,β,β-Trichlor-α-[4-methylphenyl]-äthanol vom Schmp. 64° bzw. sein Acetat vom Schmp. 108°.

Einige der in unserem Laboratorium unter Verwendung von BF_3 bzw. BF_3-Eisessig als Kondensationsmittel hergestellten III- und IV-Analogen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. β,β,β-Trichlor-α,α-bis-

Tabelle 1. Nach dem BF_3-Verfahren hergestellte Kondensationsprodukte.

Kondensationsprodukt	Schmelzpunkt °C
β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[x-phenyl]-äthane	
x = 4-methoxy (= IV)	88
4-äthoxy (= X)	106
4-methylthio (= VII)	125
β,β-Dichlor-α,α-bis-[x-phenyl]-äthane	
x = 4-methoxy	114
4-äthoxy	73
β,β,β-Trichlor-α-[x-phenyl]-äthanole	
x = 4-H (= VI)	37
4-methyl	64
4-methoxy (= III)	57,5
4-äthoxy (= XI)	62

[4-methylthio-phenyl]-äthan (VII) konnte bei Verwendung von BF_3 als Kondensationsmittel aus Thioanisol und Chloral nicht in guter Ausbeute erhalten werden. Um VII, das uns als Ausgangsstoff für die Gewinnung des noch immer unbekannten β,β,β-Trichlor-α,α-[4-rhodanophenyl]-äthans interessierte, in größeren Mengen herstellen zu können, modifizierten wir das von *Bava* und *Vitali*[7] angegebene Verfahren (Vers. 6).

Experimenteller Teil[8].

Versuch 1: Kondensation von Anisol (I) und Chloral (II) mit BF_3.

a) Im molaren Verhältnis 3 : 1 : 1. In eine Lösung von 4,1 g BF_3 in 12 g I wurde unter Rühren bei 0° im Verlaufe von 15 Min. ein Gemisch von 8,8 g II

[7] *A. M. C. Bava* und *T. Vitali*, Chimica **5**, 173 (1950).

[8] Bei der Durchführung der Versuche wurde Verf. von den Herren

und 7,4 g I gleichmäßig eingetropft. Die Viskosität des Reaktionsgemisches nahm dabei zu. Das dritte Mol I dient zur Verdünnung. Nach 2 Stdn. wurde die Eiskühlung entfernt und das dunkelrot gefärbte Reaktionsprodukt mit 100 ccm heißer 5%iger Natriumacetatlösung versetzt. Überschüssiges I und etwas β,β,β-Trichlor-α-[4-methoxy-phenyl]-äthanol (III) gingen bei der Wasserdampfdestillation nacheinander über. Der Wasserdampfdestillationsrückstand erstarrte in Eiswasser (Rohprodukt 19,3 g). Durch Umkristallisation aus 96%igem Äthylalkohol wurden 16,5 g β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan (IV) vom Schmp. 80 bis 88° erhalten. Nach erneuter Kristallisation aus Methanol schmolz IV bei 88°[9]. Da IV anfangs schwer kristallisiert und bei zu schneller Sättigung ölig ausfällt, arbeiteten wir mit einem Überschuß an Lösungsmitteln. Mischschmp. von IV mit einem aus I und II nach *Fritsch* und *Feldmann*[10] hergestellten IV-Präparat: 87 bis 87,5°[9].

b) Im molaren Verhältnis 5,5 : 1 : 0,12. In eine Lösung von 0,55 g BF_3 in 10 g I wurde unter Rühren bei 0° im Verlauf von 50 Min. ein Gemisch von 10 g II und 30 g I eingetropft und nach 2tägigem Stehen bei Zimmertemp., wie unter Vers. 1a beschrieben, aufgearbeitet. Die Wasserdampfdestillation wurde abgebrochen, sobald ölige Tropfen im Kühler auftraten. Der im Äther aufgenommene, über $CaCl_2$ getrocknete Rückstand wurde im Vak. destilliert: Zwischen 189 und 196° gingen bei 18 mm 9,3 g III über. Rückstand: ~ 1 g IV. III erstarrte im Verlaufe von 10 Tagen zu einem Brei, der durch Absaugen vom anhaftenden Öl befreit wurde. Durch Umkristallisation aus Petroläther bei 30 bis 40° erhielten wir Kristalle vom Schmp. 57,5°[9]. Nach *Dinesmann*[11a] schmilzt III bei 55 bis 56°.

III = $C_9H_9O_2Cl_3$ (255,5). Ber. C 42,3, H 3,55, Cl 41,6.
Gef. C 42,5, H 3,57, Cl 41,8.

Durch mehrstündiges Erhitzen von 1,25 g III, 1,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 12 g Acetanhydrid auf dem siedenden Wasserbad wurde das III-Acetat vom Schmp. 83°[9] (nach *Dinesmann*[11a] 79 bis 81°) hergestellt. Ausbeute 1 g.

Anmerkung: Es ist auffällig, daß keiner der älteren IV-Hersteller (9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie" 1949, S. 679, Anm. 23) die gleichzeitige Bildung von III erwähnt hat. Bei den zahlreichen, in unserem Laboratorium durchgeführten I-II-BF_3-Kondensationen beobachteten wir in jedem Falle die Entstehung von III.

Versuch 2: Kondensation von β,β,β-Trichlor-α-[4-methoxy-phenyl]-äthanol (III) und Anisol (I) mit BF_3 im molaren Verhältnis 1 : 2 : 1.

In eine Lösung von 0,68 g BF_3 in 2,3 g I wurden unter Rühren bei 0° im Verlaufe von 15 Min. 2,6 g III vom Schmp. 57,5° in kleinen Portionen eingetragen. Um auch das nicht gelöste III umzusetzen, wurde die Kühlung für 10 Min. entfernt. Die Viskosität des Reaktionsgemisches nahm laufend

H. Kehl, L. Walter und *G. Hauptmann* (Dipl.-Arb. 1952) in dankenswerter Weise unterstützt.

[9] Alle Schmelzpunkte unterm *Kofler*-Mikroskop.

[10] *P. Fritsch* und *F. Feldmann*, Ann. Chem. **306**, 72 (1899).

[11] a) *A. Dinesmann*, C. r. acad. sci., Paris **141**, 201 (1905); b) verbesserte Vorschrift zur Herstellung von VI bei *R. Riemschneider*, Mh. Chem. **82**, 1011 (1951).

zu. Nach insgesamt 5 Stdn. wurde der Rührer abgestellt und am nächsten Tage wie im Vers. 1a beschrieben, aufgearbeitet. Der Wasserdampfdestillationsrückstand erstarrte beim Zusatz von Eiswasser und wurde aus Methanol umkristallisiert, wobei keine Ölabscheidung auftrat. Ausbeute 2,4 g IV vom Schmp. 87 bis 88°[9] nach einmaliger Umkristallisation.

Versuch 3: Kondensation von Benzol (VIII) und Chloral (II) mit BF_3-Eisessig.

a) In der Kälte: Auf eine Mischung von 7,8 g VIII, 7,4 g II und 10 ccm Eisessig wurde bei 0° langsam unter Rühren BF_3 geleitet (Einleitungsrohr nicht eintauchend). Im Verlaufe von 2 Stdn. färbte sich das Reaktionsgemisch dunkelrot. Am folgenden Tage wurde die Eiskühlung entfernt, das Gemisch mit Eis zersetzt und zunächst wie üblich aufgearbeitet. Durch Vakuumdestillationen erhielten wir 4 g β,β,β-Trichlor-α-phenyl-äthanol (VI) vom $Sdp._{15}$ 145°[11b]. VI schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 37°. β,β,β-Trichlor-α,α-diphenyl-äthan war nicht entstanden (kein Wasserdampfdestillationsrückstand).

b) Teilweise ohne Kühlung: Auf eine Mischung von 7,8 g VIII, 7,4 g II und 10 ccm Eisessig wurde bei 0° langsam unter Rühren BF_3 geleitet. Nach 2 Stdn. wurde die Kühlung entfernt. Die Temperatur stieg bis auf ~ 70°. Am folgenden Tage wurde wie üblich aufgearbeitet. Das im Kolben der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Produkt schmolz nach 3maligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 88°. Ausbeute 4,4 g VI-Acetat. — Mischschmp. des VI-Acetats mit einem durch Acetylierung von VI[12] hergestelltem Präparat 87°.

Versuch 4: Kondensation von Anisol (I) und Chloral (II) mit BF_3-Eisessig.

In eine Lösung von 10,5 g I, 8,8 g II-Hydrat in 15 ccm Eisessig wurde bei 0° in zählbarer Blasenfolge zirka 1 Std. BF_3 eingeleitet, bis das Reaktionsgemisch dunkel und dickflüssig geworden war. Nach 10stünd. Stehen bei 0 bis 10° wurde auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute 13,7 g IV vom Schmp. 82 bis 88°. Nach 4maligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol schmolz IV bei 87 bis 88°. — Das Wasserdampfdestillat enthielt eine geringe Menge III. Vgl. Anmerkung zu Versuch 1.

Versuch 5: Kondensation von Phenetol (IX) und Chloral (II) mit BF_3.

a) Im molaren Verhältnis 3 : 1 : 1. 16,5 g IX, 6,7 g II und 3,1 g BF_3 wurden in der in Vers. 1a beschriebenen Weise umgesetzt. Wir erhielten 13,9 g β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan (X) vom Schmp. 106°. Mischschmp. mit einem auf andere Weise[10] hergestellten Präparat 105°.

b) Im molaren Verhältnis 2 : 1,25 : 0,24. 12,2 g IX, 9,2 g II wurden, wie im Vers. 1 angegeben, mit 0,8 g BF_3 kondensiert und am nächsten Tage mit Natriumacetatlösung versetzt. Das kurze Zeit mit Wasserdampf behandelte feste Reaktionsprodukt wurde durch Kristallisation aus Alkohol in 7,3 g X und 1,4 g β,β,β-Trichlor-α-[4-äthoxy-phenyl]-äthanol (XI) vom Schmp. 62° zerlegt. Das leichter lösliche XI isolierten wir aus den alkohol. Mutterlaugen des Reaktionsproduktes. XI wurde aus Petroläther umkristallisiert. XI ist bisher nur als Öl vom $Sdp._2$ 158 bis 159° beschrieben worden[4].

$XI = C_{10}H_{11}O_2Cl_3$ (269,5). Ber. C 44,6, H 4,11, Cl 39,5.
Gef. C 44,1, H 3,88, Cl 39,2.

[12] *F. D. Chattaway* und *R. J. K. Muir*, J. Chem. Soc. London **1934**, 701.

Durch Acetylierung führten wir XI gemäß Vorschrift 1b in sein Acetat vom Schmp. 114° über.

XI-Acetat = $C_{12}H_{13}O_3Cl_3$ (311,5). Ber. C 46,2, H 4,20, Cl 34,2.
Gef. C 46,2, H 4,06, Cl 33,9.

Versuch 6: Kondensation von Thioanisol (XII) und Chloral (II).

a) Mit Schwefelsäure: In ein Gemisch von 16 g II und 45 g 96%iger Schwefelsäure wurden unter Rühren bei 0° langsam 19 g XII vom Sdp. 192 bis 194° eingetropft. Nach 1 Std. wurde die Eiskühlung entfernt und noch 2 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Dann wurde auf Eis gegossen, mit Wasser und 80%igem Äthanol gewaschen. Durch Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol wurden 5,5 g β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[4-methylthio-phenyl]-äthan (VII) vom Schmp. 125° erhalten.

b) Mit Aluminiumchlorid: In eine Lösung von 21 g II und 25 g XII in 375 ccm CS_2 wurden bei 20° ± 3° innerhalb 3 Stdn. unter Rühren 8 g $AlCl_3$ eingetragen und noch 3 Stdn. bei 20° und 1 Std. bei 35° gerührt. Nach Zugabe von 250 ccm Wasser wurde im Scheidetrichter getrennt und nach Waschen und Trocknen das Lösungsmittel abdestilliert. Das bei der Wasserdampfdestillation des Rückstandes verbleibende Öl wurde nach Trocknen im Exsikkator mit Petroläther behandelt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 8 g VII vom Schmp. 125°. 7 g XII wurden bei der Wasserdampfdestillation zurückgewonnen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen. Mitteilung XIX[1]: 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-Isomere.

Von

R. Riemschneider, O. Mater und **P. Schmidt**[2].

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 5. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Nov. 1952.)

In Fortsetzung der in Mitt. IX und X dieser Reihe[3] beschriebenen Untersuchungen wird in vorliegender Arbeit über die *Konstitution* und *Konfiguration* von 3 Tetrachlorcyclohexen (I)-Isomeren berichtet, die

Tabelle 1. Die theoretisch möglichen Konfigurationen des 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexens-(1) (I)[4].

Körper	Gegenkörper	Verhältnis der meta-p-Stellungen[5] Körper: Gegenkörper
3. 4. 5. 6.	3. 4. 5. 6.	
I. e. e. e. e.	X. p. p. p. p.	0 : 2
II. e. e. e. p.	IX. p. p. p. e.	0 : 1
III. e. e. p. e.	VIII. p. p. e. p.	0 : 1
IV. e. e. p. p.		
V. e. p. e. p.		
VI. e. p. p. e.	VII. p. e. e. p.	0 : 0

[1] Mitt. XVIII, Mh. Chem. **83**, 1285 (1952) und **84**, 1240 (1953).

[2] *Anschrift der Verfasser:* Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] Mitt. X, Mh. Chem. **83**, 394 (1952); vgl. auch Mitt. IX, Z. Naturforsch. **7 b**, 128 (1952), Fußnote 20.

[4] Ausschließlich der Spiegelbilder. — Die Zahl der theoretisch möglichen I-Konfigurationen einschließlich der Spiegelbilder beträgt 20, das heißt jede I-Konfiguration hat ein Spiegelbild.

[5] Unter der Zahl der „meta-p-Stellungen" verstehen wir die Anzahl der meta-Stellungen von p-gebundenen Substituenten (p = polar). Näheres vgl. Mitt. XXI.

Tabelle 2. Die theoretisch zu erwartenden 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan(II)-Konfigurationen aus den „stabilen" 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)(I)-Konfigurationen[6].

Lfd. Nr.	I-Konfigurationen	II-Konfigurationen[7]	II-Isomere
	3. 4. 5. 6.	1. 2. 3. 4. 5. 6.	
1	e. e. e. e.*	e. e. e. e. e. e.	β
		e. e. e. e. e. p.	δ
		e. e. e. e. p. p.*	α
2	e. e. e. p.*	e. e. e. e. e. p.	δ
		e. e. e. e. p. p.*	α
		e. e. e. p. p. p.	γ
		e. e. e. p. e. p.	
3	e. e. p. e.*	e. e. e. e. e. p.	δ
		e. e. p. e. e. p.	ε
		e. e. e. p. e. p.	
		e. e. p. e. p. p.*	ζ
4	e. e. p. p.*	e. e. e. e. p. p.*	α
		e. e. e. p. p. p.	γ
		e. e. p. e. p. p.*	ζ
5	e. p. e. p.*	e. e. e. p. e. p.	
		e. e. p. e. p. p.*	ζ
		e. p. e. p. e. p.[8]	
6	e. p. p. e.* $\rightleftarrows$ p. e. e. p.*	e. e. e. e. p. p.*	α
		e. e. p. e. e. p.	ε
		e. e. p. e. p. p.*	ζ

Alle asymmetrisch gebauten Konfigurationen wurden mit einem Sternchen (*) versehen. Vgl. auch Tabelle 1.

wir durch partielle Halogenabspaltung[3] bzw. Benzolchlorierung nach *G. Calingaert* und Mitarb.[9] hergestellt haben.

Die nach Entstehung der I-Isomeren zu erwartende 3,4,5,6-Stellung der Cl-Atome ließ sich durch ihr Verhalten gegenüber Alkali, Zinkstaub bzw. Chlor bestätigen: Abspaltung von 2 HCl (→ Dichlorbenzole), Abspaltung von 4 Cl (→ Benzol) bzw. Addition von Cl_2 (→ 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexane [II]). Da wir, wie in Mitt. IX und X[3] bereits mitgeteilt wurde, aus I vom Schmp. 30 bis 31° bei milder Chlorierung nur α- und γ-II, bei stärkerer Chlorierung 1,1,2,2,3,4,5,6-Octachlor-cyclohexan vom Schmp. 150° (III der Konfiguration 1 ep 2 ep 3 e 4 e 5 e 6 e) erhalten haben, kommt diesem I-Isomeren die 3 e 4 e 5 p 6 p-Konfiguration

[6] Vgl. auch Mitt. IX (Tabelle 3), l. c., Fußnote 3.

[7] II-Konfigurationen mit 4 Cl-Atomen in p-Bindung wurden nicht mit angegeben.

[8] Wahrscheinlich nicht existent (3 meta-p-Stellungen[5] von Cl-Atomen an einer Seite des Sessels).

[9] *G. Calingaert, M. E. Griffing, E. R. Kerr, A. J. Kolka* und *M. D. Orloff*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5224 (1951); XII. Internat. Congr. of Pure and Appl. Chem. **1951**, S. 456.

(Tabelle 2, lfd. Nr. 4) zu. Zur Konfigurationsbestimmung der anderen beiden I-Isomeren reichte es aus, die aus ihnen durch Chlorierung hergestellten II-Isomerengemische qualitativ auf α-, β-, γ- und δ-II zu prüfen, da bei der Addition von Chlor an die „stabilen" I-Konfigurationen (Tabelle 1, I bis VII) in jedem Falle verschieden zusammengesetzte II-Isomerengemische zu erwarten sind (Tabelle 2). Bei langzeitiger I-Chlorierung im offenen Gefäß erhielten wir III und bzw. oder 1,1,2,3,4,4,-5,6-Octachlor-cyclohexan vom Schmp. 260° (IV der Konfiguration 1 ep 2 e 3 e 4 ep 5 e 6 e), im Einschlußrohr aus jedem der 3 I-Isomeren 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan vom Schmp. 95° (V der Konfiguration 1 ep 2 ep 3 e 4 ep 5 e 6 e).

Tabelle 3. Nachweis von 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan(II)-Isomeren und Isolierung von 1,1,2,2,3,4,5,6-Octachlor-cyclohexan(III) und β-1,1,2,3,4,4,5,6-Octachlor-cyclohexan(IV) in bzw. aus verschieden stark halogenierten 3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexen-(1)(I)-Isomeren.

I-Isomeres vom Schmp. °C	I-Chlorierungsprodukte (Photochlorierungen)					
	darin nachgewiesen				daraus isoliert	
	α-II	β-II	γ-II	δ-II	III	IV
30 bis 31°	+	—	+	—	+	—
87 „ 88	+	—	+	+	+	+
52 „ 53	+	+	—	+	+	+

Zum Nachweis von α-II in I-Chlorierungsprodukten benutzten wir die Tatsache, daß von den bis 1952 bekannten II-Isomeren nur α-II mit l-Brucin in Aceton ein optisch aktives Reaktionsprodukt liefert[10, 11]. Den Einwand, daß die Drehung der Chlorierungsprodukte des bei 30 bis 31° schmelzenden I-Isomeren nicht vorwiegend durch α-II, sondern durch das (in Mitt. XXIV[12] beschriebene) II-Isomere der Konfiguration 1 e 2 e 3 p-4 e 5 p 6 p verursacht wird (Tabelle 2, lfd. Nr. 4), konnten wir durch Isolierung und quantitative Bestimmung von α-II[11, 3] (und γ-II) in jenem I-Chlorierungsprodukt entkräften. γ-II ließ sich mittels Petrischalenfilmtest in I-freien[13] I-Halogenierungsprodukten nachweisen[3] (Testtier: *Drosophila melanogaster*). Auf δ-II prüften wir bei Abwesenheit von γ-II (und anderen I-Isomeren) im Hefetest[14]. In Gegenwart von γ-II im I-Chlorierungsprodukt ließ sich (bei gleichzeitigem Fehlen von β- und

[10] *S. J. Cristol*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1894 (1949).
[11] Mitt. XV, Z. analyt. Chem. **136**, 115 (1952).
[12] Mitt. XXIV, Mh. Chem. **84**, 1068 (1953).
[13] Über die Prüfung der I-Isomeren auf insektizide Wirksamkeit wird an anderer Stelle berichtet werden.
[14] Z. Naturforsch. **3** b, 270 (1948).

ε-II) die Bildung von IV zum Nachweis von δ-II heranziehen. Der biologische Nachweis von γ- und δ-II in I-Chlorierungsprodukten kann allerdings nur dann als einwandfrei angesehen werden, wenn die möglicherweise mitentstehenden (noch nicht beschriebenen) II-Isomeren der Konfiguration 1 e 2 e 3 e 4 p 5 e 6 p und 1 e 2 p 3 e 4 p 5 e 6 p[8] (Tabelle 2) keine γ- und δ-II-ähnlichen toxikologischen Eigenschaften besitzen oder nur in geringer Menge gebildet werden. β-II wurde auf Grund seiner Stabilität gegen 0,2 n Alkalilauge sowie Zinkstaub (50°) nachgewiesen. III, IV und V haben wir aus stärker halogenierten I-Isomeren isoliert.

Nach den in Tabelle 3 zusammengestellten Resultaten kommen unseren 3 I-Isomeren folgende Konfigurationen zu:

I vom Schmp. 30 bis 31° 3 e 4 e 5 p 6 p*,
I vom Schmp. 52 bis 53° 3 e 4 e 5 e 6 e*,
I vom Schmp. 87 bis 88° 3 e 4 e 5 e 6 p*.

Ein Vergleich der Konfigurationen unserer 3 I-Isomeren mit den Ergebnissen norwegischer Untersucher[15] war nicht möglich, da diese zwar die Dipolmomente, nicht aber die Schmelzpunkte ihrer fünf zur Konfigurationsbestimmung verwendeten I-Präparate amerikanischer Herkunft bekanntgegeben haben. In der Arbeit von *G. Calingaert* und Mitarb.[9] ist nur das auch von uns bereits beschriebene[3] niedrig schmelzende I-Isomere behandelt worden; Angaben über die Konfiguration dieses I-Isomeren wurden in jener Publikation nicht gemacht.

Nachtrag bei der Korrektur: Wie uns Herr Prof. Dr. *Y. Morino*, Tokio, im Juli 1953 brieflich mitgeteilt hat, ist in seinem Laboratorium von *M. Shimozawa* mittels Dipolmomentmessungen für das bei 30° schmelzende I-Isomere ebenfalls die 3 e 4 e 5 p 6 p-Konfiguration gefunden worden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir an dieser Stelle bestens für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

[15] *O. Bastiansen* und *J. Markali*, Acta Chem. Scand. 6, 442 (1952).

Thiocarbamate und verwandte Verbindungen.

Mitteilung IX[1]: N-substituierte Monothiocarbamidsäure-S-R_1-ester.

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider und A. Kühl[2].

(Eingelangt am 1. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Unter Verwendung der in Mitteilung VIII[1] dieser Reihe beschriebenen Methode zur Herstellung N-substituierter Monothiocarbamidsäure-S-R_1-ester ($I = R_1SCONHR_2$) haben wir weitere I-Analoge synthetisiert. Die aus verschiedenen Monothiokohlensäurechloriden, R_1SCOCl, und Cyclohexylamin bzw. tert.-Butylamin erhaltenen I-Verbindungen (Gl. 1 und Gl. 2) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Auch bei der Umsetzung der

$$R_1SCOCl + 2\,H_2NC_6H_{11} \rightarrow R_1SCONHC_6H_{11} + C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl \quad \text{(Gl. 1)}$$

$$R_1SCOCl + 2\,H_2NC(CH_3)_3 \rightarrow R_1SCONHC(CH_3)_3 + (CH_3)_3CNH_2 \cdot HCl \quad \text{(Gl. 2)}$$

$$ClCOSRSCOCl + 4\,H_2NC_6H_{11} \rightarrow C_6H_{11}NHCOSRSCONHC_6H_{11} + 2\,C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl \quad \text{(Gl. 3)}$$

Bis-monothiokohlensäurechloride: $ClCOSCH_2CH_2CH_2CH_2SCOCl$ und $ClCOSCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SCOCl$ mit Cyclohexylamin im molaren Verhältnis 1 : 4 gemäß Gl. 3 erhielten wir die erwarteten I-Analogen: Bis-(N-Cyclohexyl-monothiocarbamidsäure)-S,S'-tetramethylen- und -pentamethylen-ester vom Schmp. 174 bzw. 138°[3,4].

Als Beispiel sei die Herstellung des *N-Cyclohexyl-monothiocarbamidsäure-S-phenyl-esters* (II) beschrieben:

Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 5,2 g (0,03 Mol) S-Phenylmonothiokohlensäurechlorid vom $Sdp._{13}$: 104°[1] in 50 ccm Äther wurden langsam und unter Umrühren 5,94 g (0,06 Mol) Cyclohexylamin in 50 ccm Äther hinzugefügt, wobei unter Erwärmung sofort Reaktion eintrat. Nach Filtrieren wurde der Äther abdestilliert. Der zurück-

[1] Mitt. VIII, Mh. Chem. **84**, 518 (1953).

[2] *Anschrift für den Schriftverkehr:* Doz. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] Sämtliche Schmelzpunkte unkorrigiert.

[4] Eine andere Bezeichnung für diese beiden I-Analogen ist: S,S'-Bis-[N-cyclohexyl-carbamoyl]-butanthiol-(1,4) bzw. -pentandithiol-(1,5).

Tabelle 1. N-substituierte Monothiocarbamidsäure-S-R_1-ester, $R_1SCONHR_2$, aus Monothiokohlensäurechloriden, R_1SCOCl, und Aminen, H_2NR_2.

Laufende Nr.	R_1	R_2	Schmelzpunkt °C	Formel	% C		% H		% N	
					ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	CH_3	C_6H_{11}	113	$C_8H_{15}ONS$	55,5	55,9	8,7	8,5	8,1	8,0
2	C_2H_5	C_6H_{11}	67	$C_9H_{17}ONS$	57,7	57,7	9,1	8,9	7,5	7,7
3	n-C_3H_7	C_6H_{11}	45	$C_{10}H_{19}ONS$	59,7	60,0	9,4	9,8	7,0	7,1
4	n-C_4H_9	C_6H_{11}	68	$C_{11}H_{21}ONS$	61,3	60,9	9,8	9,9	6,5	6,8
5	n-C_5H_{11}	C_6H_{11}	40	$C_{12}H_{23}ONS$	62,9	63,0	10,1	9,8	6,1	6,3
6	n-C_6H_{13}	C_6H_{11}	36	$C_{13}H_{25}ONS$	64,1	64,0	10,3	10,7	5,8	5,7
7	n-C_7H_{15}	C_6H_{11}	57	$C_{14}H_{27}ONS$	65,3	65,2	10,6	11,1	5,5	5,6
8	n-C_8H_{17}	C_6H_{11}	44	$C_{15}H_{29}ONS$	66,4	66,8	10,8	11,0	5,2	5,2
9	n-C_9H_{19}	C_6H_{11}	65,5	$C_{16}H_{31}ONS$	67,3	67,8	10,9	11,3	4,9	5,1
10	n-$C_{10}H_{21}$	C_6H_{11}	59	$C_{17}H_{33}ONS$	68,2	68,1	11,1	11,6	4,7	4,8
11	C_6H_5	C_6H_{11}	114	$C_{13}H_{17}ONS$	66,4	67,0	7,3	7,5	6,0	6,0
12	$CH_3{}^4 \cdot C_6H_4$	C_6H_{11}	125	$C_{14}H_{19}ONS$	67,4	66,9	7,6	7,7	5,6	5,9
13	$Cl^4 \cdot C_6H_4$	C_6H_{11}	137—138	$C_{13}H_{16}ONSCl$	57,8	58,1	6,0	6,3	5,2	5,3
14	$Br^4 \cdot C_6H_4$	C_6H_{11}	142—144	$C_{13}H_{16}ONSBr$	—	—	—	—	4,5	4,7
15	CH_3	$C(CH_3)_3$	88	$C_6H_{13}ONS$	—	—	—	—	9,5	9,6
16	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	115	$C_{11}H_{15}ONS$	63,1	63,7	7,2	7,2	6,7	7,0
17	$CH_3{}^4 \cdot C_6H_4$	$C(CH_3)_3$	118	$C_{12}H_{17}ONS$	64,5	64,3	7,6	7,5	6,3	6,3

bleibende Ester II wurde mehrmals aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute 75%. Vgl. Tabelle 1, lfd. Nr. 11.

Weitere Arbeitsvorschriften in Mitt. VIII[1].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

α- und β-1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan[1].

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider und A. Brand[2].

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 3. Sept. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Vor kurzem hat der eine von uns über die Konfiguration von α- und β-1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan (α- und β-I) berichtet[1]. Von I lassen sich 10 Sessel-Konfigurationen[3] aufschreiben (Tabelle 1[4]), von denen α-I die Konfiguration 1e2e(Br)4p5p(Cl) und β-I die Konfiguration 1e2e(Br)4e5e(Cl) zukommt. Im folgenden werden die Versuche, die zu diesem Ergebnis geführt haben und die noch nicht bekanntgegeben worden sind, beschrieben. Vgl. besonders den experimentellen Teil.

Tabelle 1. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexans (I)[4].

Körper[5]		Gegenkörper[5]		Zahl der meta-p-(ortho-e)-Stellungen Körper : Gegenkörper
1,2 (Br)	4,5 (Cl)	1,2 (Br)	4,5 (Cl)	
I. e. e	e. e	X. p. p	p. p	0 : 2
II. e. e	e. p	IX. p. p	p. e	0 : 1
III. e. e	p. e	VIII. p. p	e. e	0 : 0 (1 : 1)
IV. e. p	e. p	VII. p. e	p. p	0 : 1
V. e. p	e. e			
VI. e. p	p. p			

[1] Fortsetzung der Mitt. XVIII der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen", Mh. Chem. **83**, 1285 (1952).

[2] *Anschrift für den Schriftverkehr:* Doz. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] Einschließlich der Spiegelbilder: 20. Vgl. Tabelle 1.

[4] In der Tabelle 1 der Mitt. XVIII[1] sind 6 Konfigurationen doppelt notiert.

[5] Für Körper und Gegenkörper haben wir in früheren Arbeiten die Be-

Alle Konfigurationen sind asymmetrisch. Die Spiegelbilder wurden nicht gesondert notiert. In den Fällen, in denen Körper und Gegenkörper Antipoden sind, haben wir die Konfigurationsbezeichnung nur in der Spalte „Körper" aufgeführt. Die zahlenmäßige Verteilung aller I-Konfigurationen auf Körper und Gegenkörper unter getrennter Berücksichtigung der Spiegelbilder (Sp.) ist folgende: Körper: 6 (4), Gegenkörper: 4 (6).

α-I vom Schmp. 173° und β-I vom Schmp. 242 bis 243° haben wir sowohl durch Bromierung von 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (II) als auch durch Chlorierung und Bromierung von Cyclohexadien-(1,4) (III) hergestellt[1, 6a]. β-I wird in 0,01 m 50%iger äthylalkohol. Lösung bei 80° von Zinkstaub rascher als α-I angegriffen: β-I spaltet unter den angegebenen Bedingungen in weniger als 2 Stdn. 100% des abspaltbaren Halogens ab, während aus α-I in 2 Stdn. erst 85% Halogen abgespalten sind. Dieses Ergebnis war für die Konfigurationsbestimmung der beiden I-Isomeren insofern aufschlußreich, als β-1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan (β-IV) und α-IV, denen die Konfigurationen 1e2e4e5e[6b] und 1e2e4p5p[8] zukommen, sich analog verhalten.

Die Dipolmomente von α-I und β-I sind: 1,69 D und 0,2 D, gemessen in Benzol bei 26°. Diese Versuchsdaten unterscheiden sich nur wenig von den für die entsprechenden Tetrachlorverbindungen gefundenen Werten: α-IV hat das Dipolmoment 1,74 D[7], β-IV vom Schmp. 228° das Dipolmoment Null[6b].

Experimenteller Teil.

Bromierung von 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (II).

Zu 1,0 g II vom Schmp. 43 bis 44°[8] in 20 ccm Eisessig wurden bei 15° 1,1 g Brom in 10 ccm Eisessig gegeben. Unter rascher Entfärbung schieden sich weiße Kristalle aus, die abgesaugt und nochmals aus Alkohol umkristallisiert wurden: α-I vom Schmp. 173°. Zum Filtrat wurde Wasser gegeben und abgesaugt. Aus den erhaltenen Kristallen konnte durch fraktionierte Kristallisation außer α-I auch das β-Isomere in kleiner Menge isoliert werden: β-I vom Schmp. 242 bis 243°. Bei entsprechenden Versuchen mit 0,1 g II gelang uns die Isolierung von β-I nicht. Vgl. Mitt. XII[8].

β-I zeigte den angegebenen Schmelzpunkt nur, wenn das Schmelzpunktsröhrchen in einen auf 170° vorgeheizten Apparat gebracht wurde, z. B. im Anschluß an die Schmelzpunktsbestimmung von α-I. Unter dem *Kofler*-Mikroskop begann α-I bei 174°, β-I bei 210° zu schmelzen, wenn mit dem Aufheizen bei Zimmertemperatur begonnen wurde.

---

zeichnungen „Erste und zweite Sesselform" gebraucht. Wir ziehen jetzt die Bezeichnung Körper und Gegenkörper vor, da es nur *einen* Cyclohexan-Sessel gibt.

[6] *R. Riemschneider:* a) Mitt. X, Mh. Chem. **83**, 394 (1952). b) Mitt. XVI, Mh. Chem. **83**, 1281 (1952).

[7] *E. Hetland*, Acta Chem. Scand. **2**, 681 (1948).

[8] Hergestellt aus α-1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan, Mitt. XII, Ann. Chem. **576**, 101 (1952).

Stufenweise Addition von Chlor und Brom an Cyclohexadien-(1,4) (III).

Zu 0,8 g III in 10 ccm CCl_4 wurde unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 0,73 g Chlor in 10 ccm CCl_4 gegeben und nach einigen Minuten 1,7 g Brom in 5 ccm CCl_4 hinzugefügt. Von den ausgefallenen Kristallen wurde abgesaugt und das Filtrat zur Trockene eingedampft, wobei ebenfalls Kristalle erhalten wurden. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig gewannen wir α-I vom Schmp. 172° und β-I vom Schmp. 242°, letzteres in größerer Menge als bei der Behandlung von II mit Brom in Eisessig. — Über ähnliche Versuche hat Verfasser bereits in Mitt. X[6] und XII[8] berichtet.

Dehalogenierung von α- und β-1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan (α- und β-I)[9].

α-I bzw. β-I wurden in 0,01 m 50%iger äthylalkohol. Lösung bei 80° unter Rühren mit Zinkstaub behandelt. Die angewandte Menge Zinkstaub betrug etwa ein 10faches der Einwaage an α-I bzw. β-I. Die nach bestimmten Versuchszeiten abgespaltene Menge Halogen wurde argentometrisch bestimmt: α-I spaltete unter den angegebenen Versuchsbedingungen (die genau standardisiert waren) nach 1 Std. 63%, nach 2 Stdn. 85%, nach 4 Stdn. 99% Halogen, β-I nach 1 Std. 95%, nach 2 Stdn. 100% des abspaltbaren Halogens ab.

Dipolmomentmessungen (durchgeführt von *A. Brand*).

Die Bestimmung der Dipolmomente der I-Isomeren erfolgte nach der von *E. Hetland*[7] angegebenen Methode. Für α-I vom Schmp. 173° wurde bei 26° in Benzol das Dipolmoment 1,69 D, für β-I vom Schmp. 242 bis 243° das Dipolmoment 0,2 D gefunden.

Unsere Ergebnisse über α- und β-I stehen im Einklang mit denen *O. Hassels* und Mitarbeiter[10], die die Konfiguration der beiden I-Isomeren auf anderem Wege bestimmt haben.

[9] Wir danken Herrn cand. chem. *J. Hein* für die Durchführung dieser Versuche.

[10] Acta Chem. Scand. **6**, 238, 426 (1952).

Zur Konstitution des Thiosulfations in wäßriger Lösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 11. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Auf Grund eigener Ergebnisse sowie solcher aus der Literatur entspricht das Verhalten des Thiosulfations in wäßriger Lösung einem Aufbau aus einem inneren S-Atom mit der Oxydationszahl + 4 und einem äußeren S-Atom mit der Oxydationszahl 0.

Vor einigen Jahren konnte in eigenen Versuchen bei der Reduktion wäßriger Thiosulfatlösungen an einer Hg-Kathode die Bildung von *Sulfidionen* beobachtet werden. Eingehende Untersuchungen der Reduktion zusammen mit *F. Holzinger*[1] zeigten, daß sowohl an Hg als auch an anderen Metallkathoden stets *gleiche Mengen Sulfid und Sulfit* entstehen, nach dem Schema:

$$\left[\begin{matrix} & \mathrm{O} & \\ \mathrm{O} & \mathrm{S} & \mathrm{S} \\ & \mathrm{O} & \end{matrix}\right]^{=} + 2\,\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{S}^{=} + \left[\begin{matrix} & \mathrm{O} & \\ \mathrm{O} & \mathrm{S} & \mathrm{O} \end{matrix}\right]^{=}. \qquad (1)$$

Auch die schon vor 80 Jahren beschriebene[2], von uns näher untersuchte Reduktion mit Na-Amalgam ergab jeweils gleiche Mengen Sulfid und Sulfit[1]. In polarographischen Versuchen konnten wir wahrscheinlich machen, daß die Reduktion nicht primär als Ladungsaufnahme, sondern über Na- bzw. H-Atome verläuft. Anderseits kann aus dem Nichtauftreten des schon auf kleinste S-Konzentrationen ansprechenden Schwefelmaximums in den Polarogrammen[3, 4] geschlossen werden, daß das Dissoziationsgleichgewicht: $SSO_3^{=} \rightleftarrows S + SO_3^{=}$ sehr weit auf der linken Seite liegt, das heißt daß der Komplex $SSO_3^{=}$ bei Zimmertemp. praktisch *nicht* dissoziiert ist. (In wäßriger Lösung werden auf Grund der 2. Dissoziationskonstante von $H_2S_2O_3$ [$pK^{II} \sim 1{,}5$] bei $pH > 3$ nur $SSO_3^{=}$-Ionen vorliegen.) Für eine relativ feste Bindung des äußeren

[1] *N. Konopik* und *F. Holzinger*. Wird demnächst in den Mh. Chem. veröffentlicht. Einzelheiten: Dissertation *F. Holzinger*, Universität Wien (1953).

[2] *W. Spring*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1157 (1874).

[3] *E. Werner* und *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 599 (1952). — *N. Konopik* und *E. Werner*, ibid. **83**, 1187 (1952). — *E. Werner*, ibid. **83**, 1369 (1952).

[4] *E. Werner* und *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 1385 (1952).

Schwefels im $SSO_3^=$-Ion an den inneren spricht auch der Befund, daß sich aus $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$-Kristallen mit siedendem Pyridin nur kaum nachweisbare Mengen S extrahieren lassen[5].

Für die Struktur des Thiosulfations kann man aus den mitgeteilten Beobachtungen folgendes schließen. Erteilt man, wie üblich, dem inneren S-Atom im Thiosulfation die Oxydationszahl (O. Z.) + 6, dem äußeren S-Atom die O. Z. — 2, so würde es sich bei der fraglichen Reduktion, bei der äquimolare Mengen Sulfid und Sulfit gebildet werden, nur um eine Reduktion des inneren + 6wertigen Schwefels handeln können. Gegen diese Zuteilung spricht die Tatsache, daß sich Sulfat unter den angegebenen Bedingungen *nicht* reduzieren läßt. Wir haben aber schon vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht[4], daß man ganz allgemein bei der Zuordnung von Oxydationszahlen in S-haltigen Komplexen vorsichtig sein muß; diese Feststellung hat sicherlich auch für das $SSO_3^=$-Ion Bedeutung. Auf Grund unserer Ergebnisse scheint es jedenfalls naheliegender, dem zentralen S-Atom des Thiosulfations die O. Z. + 4 und seinem äußeren S-Atom die O. Z. Null zuzuteilen. Reaktion (1) wäre hiernach auf die Reduktion des äußeren S-Atoms zurückzuführen.

Diese Ansicht kann auch durch andere, unabhängige Ergebnisse gestützt werden, die alle das gemeinsam haben, daß — im Gegensatz zum Namen: Thiosulf*at* — dieses Ion sich in seinem Verhalten weit mehr wie ein Abkömmling des Sulfitions als ein solcher des Sulfations erweist. Aus der umfangreichen Literatur seien hier besonders jene Ergebnisse herausgegriffen, die sich nicht aus chemischen Reaktionen, sondern aus physikalisch-chemischen Eigenschaften des $SSO_3^=$-Ions ableiten und somit Aussagen über das weitgehend ungestörte Ion in Lösung gestatten. Wenn auch jede einzelne dieser Arbeiten für sich allein nicht entscheidend sein kann, so ergeben sie in ihrer Gesamtheit doch ein klares und unseres Erachtens überzeugendes Bild.

a) Zunächst seien die bereits in großer Zahl ausgeführten *Austauschversuche mit* ^{35}S angeführt. Mit Hilfe geeigneter Herstellungsbedingungen kann man entweder das innere oder das äußere S-Atom im $SSO_3^=$ markieren. Bemerkenswert ist vor allem, daß die beiden S-Atome *untereinander keinen Tausch* zeigen[6]. Dagegen tauschen $SSO_3^=$ und $SO_3^=$ bei etwa 90° rasch und vollkommen[6]. Bei Angebot eines geeigneten Partners kann also die S—S-Bindung sehr rasch reagieren. Aus der kinetischen Untersuchung dieses Austausches geht hervor, daß das *äußere* S-Atom, vermutlich über einen intermediären Komplex $[^=O_3SSSO_3^=]$, von *einem*

[5] Die Extraktion wurde freundlicherweise von Herrn Dr. *E. Werner* ausgeführt.

[6] *D. P. Ames* und *J. E. Willard*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 164 (1951). — Vgl. auch *H. H. Voge* und *W. F. Libby*, ibid. **59**, 2474 (1937) und *H. H. Voge*, ibid. **61**, 1032 (1939).

Sulfition auf das *andere* übergeht. Hiermit erscheint auch z. B. die sogenannte „Reduktion" von Thiosulfat bei der Titration mit arseniger Säure in alkalischer Lösung besser verständlich, da hier einfach das äußere S-Atom vom Thiosulfation (= Sulfition + Schwefel) auf das Arsenition übergeht. Schon *R. F. Weinland*[7] ist es gelungen, die entsprechenden Salze (Natriumsulfit, Na-Monothioarsenat) zu isolieren. Sicherlich lassen sich auch noch andere ähnliche Reaktionen von $SSO_3^=$ auf den Übergang des äußeren S-Atoms zurückführen.

Daß Thiosulfat und markierter, kolloider S bei Zimmertemp. nicht in nachweisbarem Ausmaß austauschen[8], ist vermutlich auf Reaktionsträgheit des elementaren S und damit auf zu niedere Versuchstemperatur zurückzuführen. Der vielleicht weniger zu erwartende Austausch zwischen Thiosulfat- und Sulfidionen bei höherer Temperatur[6] läßt sich ebenfalls durch Übergang eines S-Atoms vom Sulfition auf das Sulfidion erklären, wobei es zur intermediären Bildung von Disulfidion kommen kann, dessen S-Atome bekanntlich unmittelbar austauschen. Alle erwähnten Befunde sprechen also für leichte Abgabe eines neutralen S-Atoms bei ungeänderter Ladung des zentralen S-Atoms.

b) Die *Ionenrefraktion* $R_{SSO_3^=}$ wurde erstmalig von *G. Spacu* und *E. Popper*[9] gemessen, aber unter Benützung eines falschen R_{Cl^-}-Wertes berechnet. Bei der kürzlich ausgeführten Neuberechnung durch *A. A. Grinberg*[10] wurden für die in Frage kommenden Anionen folgende Werte gefunden: $R_{SSO_3^=}$ . . . 17,114; $R_{SO_3^=}$ . . . 13,389; $R_{SO_4^=}$ . . . 14,527. Für freies $S^=$-Ion kann ein Wert $> 18{,}9$, für neutralen S ein Wert von 5,3 abgeleitet werden. Durch Subtraktion des $R_{SO_3^=}$-Wertes von dem für $SSO_3^=$ erhält man für den R-Wert des äußeren S im $SSO_3^=$-Ion 3,7 (bei Berechnung über $R_{SO_4^=}$ etwa 6), also ganz *wesentlich* kleinere Zahlen als für freies $S^=$-Ion und etwa so groß wie die Zahl für neutralen S. Dieser Befund spricht nach *Grinberg* eindeutig dafür, daß das Thiosulfation als Verbindung aus Sulfit und elementarem S aufzufassen ist.

c) Über die *röntgenographisch ermittelte Struktur* des $SSO_3^=$-Ions im Kristallgitter des $MgS_2O_3 \cdot 6\,H_2O$ lag zunächst eine nicht ausführlicher publizierte Angabe[11] vor, daß es ein ebener Komplex sei. Diese Ermittlung ist überholt durch eine neuere vollständige Strukturbestimmung an $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ (*Patterson*-Diagramme und *Fourier*-Synthese) von *P. G. Taylor* und *C. A. Beevers*[12]; hiernach ist das Ion tetraedrisch ge-

[7] *R. F. Weinland* und *A. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **17**, 409 (1898).

[8] *R. Muxart, B. Boscardin, P. Daudel* und *P. Wenger*, J. chim. phys. **47**, 606 (1950).

[9] *G. Spacu* und *E. Popper*, Z. physik. Chem. **184**, 367 (1939).

[10] *A. A. Grinberg*, Zhur. Priklad. Khim. **21**, 425 (1948); ref. Chem. Abstr. **42**, 8567 f (1948).

[11] *N. A. Brunt*, Dissertation Leyden (1946); siehe auch Anm. 16.

[12] Acta Crystallogr. (Copenhagen) **5**, 341 (1952); ref. Chem. Abstr. **46**, 7393 i (1952).

baut mit folgenden Abständen: S—O (Mittelwert) 1,48 Å; S—S aber nur 0,97 Å. Dieser sehr geringe Wert weist auf starken Doppelbindungscharakter der S—S-Bindung hin, deren Reaktionsfähigkeit sich am einfachsten durch Bildung instabiler Anlagerungsverbindungen und deren Aufspaltung deuten läßt.

d) Die *Lichtabsorption*[13] wäßriger Thiosulfatlösungen zeigt keine diskreten Linien oder deutliche Banden, sondern nur einen, allerdings langwelliger als bei Sulfit oder Sulfat einsetzenden Endanstieg der Absorption im Ultraviolett.

Während *Ultrarotspektren*[14] bisher nur an einer Reihe von *festen* Thiosulfaten gemessen wurden, liegen bereits einige Arbeiten über *Ramanspektren* von Lösungen[15] vor, wenn auch erst in jüngster Zeit Aufnahmen mit polarisiertem Licht ausgewertet wurden[16]. So fanden *H. Gerding* und *K. Eriks*[16] gute Übereinstimmung zwischen den mit einem Tetraedermodell berechneten und den von ihnen gefundenen Frequenzen und sehen darin eine Bestätigung ihrer Zuordnung. Sie geben als Kraftkonstanten folgende Werte der Valenz- (Streck-) Schwingungen an: f (S—O) . . . $6{,}3 \cdot 10^5$; f (S—S) . . . $4{,}62 \cdot 10^5$ dyn/cm. Das Thiosulfation hat demnach auch in Lösung tetraedrische Struktur mit dem äußeren S-Atom am Scheitel. Auch die Analyse der Molekülspektren zeigt, daß die S—S-Bindung starken Doppelbindungscharakter besitzt; wie unter c erwähnt, versteht man hiermit gut, daß sie besonders leicht angegriffen wird.

e) Zuletzt seien die Messungen der *Röntgenfluoreszenzspektren* von *A. Faeßler* und *M. Goehring*[17] diskutiert. Die Autoren stellten fest, daß das Spektrum von $SSO_3^=$ in $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ ein Triplett enthält (vgl. Abb. 1), und schließen daraus auf verschiedene O. Z. der S-Atome. Sie sehen darin einen Beweis für die „Sulfation-Ähnlichkeit" des Thiosulfations. Doch passen ihre Ergebnisse auch gut zu unserer Auffassung. Trägt man nämlich die entsprechenden Linien untereinander auf, so erkennt man deutlich, daß die kurzwelligste α_1-Linie von $SSO_3^=$ am nächsten der α_1-Linie des Sulfitions liegt und daß die überlagerte Linie α_2/α_1 von $SSO_3^=$ zwischen der α_2-Linie des Sulfits und der α_1-Linie des elementaren S (bzw. $S^=$) liegt und nicht zwischen den entsprechenden

[13] *L. Lorenz* und *R. Samuel*, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 219 (1931). — *H. Ley* und *E. König*, ibid., Abt. B **41**, 365 (1938).

[14] *R. Duval* und *J. Lecomte*, C. r. acad. sci., Paris **213**, 998 (1941).

[15] *P. Pringsheim* und *M. Yost*, Z. Physik **58**, 1 (1929). — *H. Nisi*, Japan. J. Phys. **5**, 119 (1929); **7**, 1 (1931); ref. Chem. Zbl. **1930 I**, 3644; **1932 II**, 2427. — *J. P. Mathieu* in Anm. 14. — *J. Gupta* und *M. P. Guha*, Proc. Nat. Inst. Sci., India **7**, 267 (1941); ref. Chem. Abstr. **42**, 7636 a (1948). — *C. Vassas-Dubuisson*, C. r. acad. sci., Paris **228**, 1712 (1949).

[16] Rec. trav. chim. Pays-Bas **69**, 659 (1950).

[17] Naturwiss. **39**, 169 (1952).

Linien für $SO_4^=$ und $S^=$. Daß die langwellige α_2-Linie von $SSO_3^=$ nahe bei der α_2-Linie für $S^=$ liegt, kann darauf zurückgeführt werden, daß die beiden negativen Überschußladungen des Ions über den ganzen Komplex verteilt sind und damit auch dem nullwertigen S im SSO_3-Ion eine gewisse negative Ladung zukommt. Eine Stütze für diese Annahme

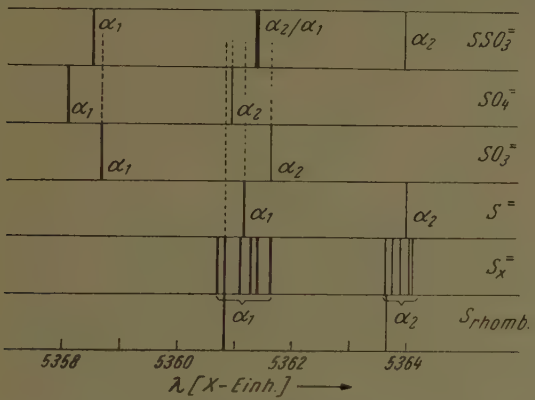


Abb. 1. S-Kα-Spektrum von Thiosulfat, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Polysulfiden und element. Schwefel.

bedeutet die Tatsache, daß alle bis jetzt untersuchten Polysulfide, in denen man rein formal negativ geladene und neutrale S-Atome nebeneinander anzunehmen hätte, jeweils nur *ein* Dublett zeigen, das mehr oder weniger gegen die Linien von $S^=$ verschoben ist; dies spricht dafür, eine mittlere Gleichwertigkeit der S-Atome in Polysulfiden anzunehmen.

Mit der oben bereits angedeuteten, gebotenen Vorsicht bei der Zuordnung bestimmter O. Z. in S-haltigen Komplexen kann also zusammenfassend festgestellt werden, daß das bekannte experimentelle Verhalten des $SSO_3^=$-Ions für die Zuteilung der O. Z. + 4 an das zentrale und Null an das äußere Schwefelatom spricht.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Inhaltsverzeichnis.

1. Heft.

(Ausgegeben am 15. Februar 1953.)

Seite

Nowotny, H., H. Schachner, R. Kieffer und **F. Benesovsky.** Röntgenographische Untersuchungen im System Tantal-Silizium 1

Torkar, K. und **H. Zitter.** Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Stoffen mit kleiner Wärmeleitzahl 13

Ammerer, L. und **A. Zinke.** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. LXII. Mitt.: Über Dinaphthoperylene 25

Wessely, F., H. Kuhn und **R. Daxner.** Über das Laserpitin. (II. Mitt.) 32

Kordesch, K. und **F. Martinola.** Über die galvanische Kette: O_2 (an Kohle)/KOH/Zn 39

Klamann, D. Über den Austausch von Hydroxyl gegen Chlor bei Einwirkung von Sulfochloriden 54

Klamann, D. und **G. Hofbauer.** Die Reaktionsweise von Sulfamiden bei der Spaltung mit Säuren 62

Seelich, F., E. Schauenstein und **M. Hochenegger.** UV-Spektrographische Untersuchungen über die Hemmung der Fibrinbildung durch Hexamethylenglykol 77

Pailer, M. und **E. Kuhn.** Synthese von Cyaninfarbstoffen 85

Prey, V., E. Waldmann, W. Krzandalsky und **H. Swoboda.** Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues. (VI. Mitt.) 93

Beyreder, J. und **H. Rettenbacher-Däubner.** Die Trennung verschiedener Gallensäuren mittels Papierchromatographie 99

Skrabal, A. Zur Theorie der Halogenatbildung 102

Petuely, F. und **U. Künßberg.** Zur spezifischen Basenwirkung bei der Epimerisation der Zucker 116

Wessely, F. und **J. Kotlan.** Über die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf Chinole II 124

Voetter, H. und **H. Tschamler.** Die Molekülspektren gesättigter Sechserringe 134

Wirth, H. Die Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge 156

Nowotny, H. und **H. Schachner.** Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen: Zirkonium-Zinn und Zirkonium-Blei 169

Seite

Ebert, L. und **F. Kohler.** Zur Kenntnis des Henryschen Gesetzes 181

Galinovsky, F., E. Kerschbaum und **H. Janisch.** Enolhalogenide des Testosterons 193

Galinovsky, F. und **E. Jarisch.** Die Konstitution des Aphyllins 199

Schenk, P. W. Schlußwort zu meiner Entgegnung zu der Arbeit von E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank: Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums 205

Gutmann, V. und **S. Aftalion-Hinl.** Zur Kenntnis des Vanadinoxytrichlorids. (Kurze Mitt.) 207

Schauenstein, E. und **O. Gold.** UV-spektrographische Studien über die Bindung zwischen Eiweißkörpern und höher ungesättigten Fettsäuren. (Kurze Mitt.) 209

Bauer, E., H. Nowotny und **A. Stempfl.** Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin-Quecksilber. (Kurze Mitt.) 211

Zinke, A. und **K. Holzer.** Über die Bitterstoffe der Zichorie (Cichorium intybus L.). I. Kurze Mitt.: Lactucin und Lactucopikrin 212

Konopik, N., J. Derkosch und **E. Berger.** Das Uviol-Absorptionsspektrum von Natriumchlorit in Wasser. (Kurze Mitt.) 214

Wessely, F. und **L. Neugebauer.** Über die Inhaltsstoffe der Wurzel von Pimpinella saxifraga. III. (Kurze Mitt.) 217

2. Heft.

(Ausgegeben am 15. April 1953.)

Immergut, E. H., J. Schurz und **H. Mark.** Viskositätszahl-Molekulargewichts-Beziehung für Cellulose und Untersuchungen von Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln 219

Frisch, H., I. Martin und **H. Mark.** Zur Struktur der Polysiloxene. I.... 250

Rehnelt, K. Über Salze des 2,4,6-Triamino-triazins-(1,3,5) [Melamins].. 257

Wessely, F., K. Schlögl und **E. Wawersich.** Konstitutionsermittlung von Peptiden. V. 263

Hüttig, G. F. Die Mahlungsfunktionen 272

Ziegler, E. und **G. Snatzke.** Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. XIII. Mitt. 278

Ziegler, E. und **E. Schauenstein.** Spektrographische Untersuchungen an Phenol-Schwefelverbindungen 287

Wessely, F. und **J. Kotlan.** Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole IV 291

Petuely, F. Die Epimerisation der Zucker im sauren Milieu 298

Riemschneider, R. und **G. Orlick.** Thiocarbamate. Mitt. VII: Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf aliphatische und hydroaromatische Rhodanide 313

Breitenbach, J. W. und **A. Fally.** Polymerisationsverzögerung beim Acrylsäuremethylester und die Gesetzmäßigkeiten der Verzögerung durch Chinone 319

Seite

Machek, G. Zur Kenntnis der Dioxyditolylsulfone. (2. Mitt.) 335

Tuppy, H. Zum Nachweis und zur papierchromatographischen Trennung von Guanidinoverbindungen 342

Hromatka, O., O. Kraupp und **C. Skopalik.** Über einige Acyl-Cholamine 349

Kohl, W. und **A. Klemenc.** Glimmlichtelektrolyse XXIII..... 365

Huber, A. Der Grenzverlauf der Aktivitätskoeffizienten binärer Gemische 372

Breitenbach, J. W. und **H. Edelhauser.** Über Oberflächenspannung und Grenzflächenüberschuß in binären flüssigen Mischungen..... 384

Schönfeld, T. und **M. Reinharz.** Ionentransport in trockenem Papier .. 392

Kratzl, K. und **G. Billek.** Die Synthese des mit C^{14} markierten Coniferins 406

Holczabek, W. Nachweis von Blut im Waschwasser 415

Abel, E. Notiz über die Rolle des Radikals HO_2 im System Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion. (Kurze Mitt.)..... 416

Abel, E. Notiz zur Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch Ferriion. (Kurze Mitt.)..... 419

Zinke, A. und **L. Ammerer.** Über den Abbau des Periflanthens zum Quaterphenyl. (Kurze Mitt.) 422

3. Heft.

(Ausgegeben am 15. Juni 1953.)

Wessely, F. und **E. Schinzel.** Über die Oxydation von Phenolen mit Diacylperoxyden 425

Abel, E. Zur Kinetik der Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{VII} durch Perjodat 442

Wacek, A. und **W. Limontschew.** Oxydationsversuche an einigen Methanol- und Äthanol-Ligninen des Fichtenholzes 453

Skrabal, A. Von den Simultanreaktionen und der reaktionslosen Pause 461

Pilz, W. Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 7. . 471

Treiber, E. und **H. Koren.** Auswertung von Papierchromatogrammen mit dem Beckman-Photometer 478

Kaiser, E. Fermentchemische Untersuchungen an Spinnengiften. I. Mitt. 482

Schmid, L. und **K. Gründig.** Über Pyrimidazol-derivate und das neue Ringsystem Triaza-3,9,11-pentanthren 491

Klemenc, A. und **W. Kohl.** Glimmlichtelektrolyse. XXV..... 498

Riemschneider, R. Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitt. XXVII: Oktachlorcyclohexan vom Schmelzpunkt 93°..... 512

Riemschneider, R. und **O. Lorenz.** Thiocarbamate und verwandte Verbindungen. Mitt. VIII: N-substituierte Monothiocarbamidsäure-S-R_1-ester 518

Riemschneider, R. und **A. Kluge.** Das Verhalten des α-(2-Methylmercaptoäthyl)-acetessigesters unter den Bedingungen der Schmidt-Reaktion .. 522

Abel, E. Zur Chemie des NH_2-Radikals 527

Halla, F. Wegscheiders thermodynamisches Paradoxon..... 536

Seite

Waldmann, E. und **V. Prey.** Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds 543

Prey, V., E. Waldmann, H. Berbalk und **F. Ludwig.** Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds. II. Mitt. 551

Bretschneider, H. und **K. Biemann.** Neue Verbindungen mit dem Grundskelett synthetischer Östrogene. II. 563

Bretschneider, H. und **R. Lutz.** Neue Verbindungen mit dem Grundskelett synthetischer Östrogene. III. 575

Nowotny, H., H. Schroth, R. Kieffer und **F. Benesovsky.** Der Aufbau einiger Silizidsysteme von Übergangsmetallen 579

Pailer, M. und **W. Reifschneider.** Synthesen von Verbindungen mit konstitutioneller Beziehung zum Emetin. V. Mitt. 585

Pailer, M. und **W. Binder.** Synthesen von Verbindungen mit konstitutioneller Beziehung zum Emetin. VI. Mitt. 592

Schwarz, R. und **K. Capek.** Synthetische Versuche in der Morphinreihe. I. Mitt. 595

Ziegler, E. und **G. Snatzke.** Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. XIV. Mitt. 610

Bretschneider, H. und **W. Sachsenmaier.** Neue Verbindungen mit dem Grundskelett synthetischer Östrogene. IV. 619

Bretschneider, H. und **W. Sachsenmaier.** Neue Verbindungen mit dem Grundskelett synthetischer Östrogene. V. 629

Müller, M. Naphthalintetrachloride 640

Kleinert, Th. und **V. Mößmer.** Heterogener Celluloseabbau. (III. Mitt.) 641

Abel, E. Über Katalyse durch Wasserstoffion. Eine Hypothese. (Kurze Mitt.) 644

Breitenbach, J. W. und **A. Kastell.** Polymerisationsanregung durch freie Diradikale. (Kurze Mitt.) 645

Hayek, E. und **F. Lorenz.** Zum Chemismus der anorganischen Chromatographie aus wäßriger Lösung. (Kurze Mitt.) 647

Klamann, D. Reduktive Spaltung von Sulfamiden durch $LiAlH_4$ und Grignard-Verbindungen. (Kurze Mitt.) 651

4. Heft.

(Ausgegeben am 15. August 1953.)

Wessely, F., L. Holzer und **H. Vilcsek.** Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. III. 655

Konopik, N. und **E. Berger.** Das Verhalten des Chloritions an der Hg-Tropfkathode. I. Mitt. 666

Schachner, H., H. Nowotny und **R. Machenschalk.** Zum Aufbau des Systems: Zirkonium-Silizium 677

Siegel, A. und **K. Schlögl.** Über die papierchromatographische Trennung von Chlorphenolen und Chlorphenoxyessigsäuren 686

Bauer, E., H. Nowotny und **A. Stempfl.** Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin-Quecksilber 692

Seite

Nowotny, H. und **A. Wittmann.** Alkaligermanate vom Typ $MH_3Ge_2O_6$.. 701

Schlögl, K., F. Wessely und **E. Wawersich.** Synthetische Polypeptide II. Über das Poly-L-Tyrosin und seine Derivate 705

Bilek, L., J. Derkosch, H. Michl und **F. Wessely.** Über die Zersetzung von α-Amino-N-carbonsäureanhydriden mit Pyridin und Pyridinderivaten. (Zur Frage der Bildung von höhermolekularen Cyklopeptiden).. 717

Wirth, H. Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge. II. 741

Wirth, H. Die analytische Trennung von Äthan, Äthylen und Acetylen durch fraktionierte Bromierung an Aktivkohle..... 751

Abel, E. Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat..... 754

Abel, E. Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Manganiion 762

Castelliz, L. Kristallstruktur von Mn_5Ge_3 und einiger ternärer Phasen mit zwei Übergangselementen..... 765

Oreščanin-Majhofer, B. und **R. Seiwerth.** Über 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan 777

Schwarz, O. F., O. Gabriel und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Die Konzentration phosphorylierter Produkte des Intermediärstoffwechsels in verschiedenen Organen des gesunden Meerschweinchens..... 779

Himpan, J. Eine neue thermische Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten..... 787

Galinovsky, F. und **H. Zuber.** Synthese des Hygrolins. Zur Stereochemie des Hygrins und Cuskhygrins..... 798

Rehnelt, K. Über kernsubstituierte 2,4-Diamino-triazine-(1,3,5) 809

Klamann, D. Über die kationische Wirksamkeit von Salzen organischer Basen 814

Breitenbach, J. W. und **A. Schindler.** Zur Kenntnis des thermischen Radikalzerfalls organischer Verbindungen. (Kurze Mitt.) 820

Abel, E. Notiz über Erdalkali-Ion-„Katalyse". (Kurze Mitt.) 822

Prey, V., E. Waldmann und **F. Stiglbrunner.** Zur Kenntnis des Alkalilignins. (Kurze Mitt.) 824

5. Heft.

(Ausgegeben am 15. Oktober 1953.)

Schmid, H. und **R. Pfeifer.** Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. V..... 829

Schmid, H. und **R. Pfeifer.** Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VI. 842

Maschka, A. Eine kinetische Methode zur Bestimmung der Hydrolysenkonstanten von Nitrosylverbindungen..... 853

Maschka, A. Kinetische Bestimmung der Hydrolysenkonstante von Nitrosylschwefelsäure 872

Riemschneider, R. Kondensationen mit halogenierten Aldehyden. Mitt. X: α-Thienylrhodanid und Chloral..... 883

Seite

Prey, V., E. Waldmann und **W. Krzandalsky.** Über den alkalischen Abbau von Hemicellulosen. II. Mitt. 888

Holzer, K. und **A. Zinke.** Über die Bitterstoffe der Zichorie (Cichorium intybus L.). II. Mitt. 901

Siegel, A. und **H. Keckeis.** Über eine modifizierte Form der Reformatski-Reaktion 910

Hromatka, O. und **C. Skopalik.** Versuche zur Synthese von Muskelrelaxantien 919

Klamann, D. Kationen-katalysierte Reaktionen von Carbonsäureamiden 925

Sverak, L., O. Suschny und **E. Broda.** Fortschritte bei der Herstellung radioaktiver Zucker 931

Schlögl, K. und **H. Fabitschowitz.** Konstitutionsermittlung von Peptiden. VI. Lysylpeptide 937

Wildermuth, K. Zur physikalischen Interpretation der in Mehrelektronensystemen (He, H_2^+, H_2) auftretenden Kräfte 956

Wessely, F. und **E. Schinzel.** Über die Oxydation von Phenolen mit Diacylperoxyden. II. 969

Arh-Lipovac, K. und **R. Seiwerth.** Über δ-Conicein. 1-Aza-bicyclo-[0,3,4]-nonan 992

Tuppy, H. Über die enzymatische Spezifität der bakteriellen Proteinase, die Ovalbumin in Plakalbumin verwandelt 996

Tuppy, H. und **H. Michl.** Über die chemische Struktur des Oxytocins 1011

Bretschneider, H. und **H. Hörmann.** ω-Azidoacetophenone und ihre katalytische Reduktion 1021

Bretschneider, H. und **H. Hörmann.** Eine Synthese des d,l-erythro-Phenylserinols 1033

Bretschneider, H. und **N. Karpitschka.** Zur Stellungsisomerisierung beim Umsatz von Halohydrinen mit NaN_3 und Darstellung des 1-Phenyl-1-amino-2,3-propandiols 1043

Kohl, W. und **A. Klemenc.** Glimmlichtelektrolyse. XXVI. 1053

Petuely, F. und **N. Meixner.** UV-spektroskopische Untersuchungen an Zuckern. II. Mitt. 1061

Riemschneider, R., M. Spät, W. Rausch und **E. Böttger.** Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitt. XXIV: 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 88—89° 1068

6. Heft.

(Ausgegeben am 15. Dezember 1953.)

Maschka, A., M. Stein und **W. Trauer.** UV-Absorptionsspektren von Benzolsulfonamiden. I. 1071

Bretschneider, H., N. Karpitschka und **G. Piekarski.** Eine vorteilhafte Abänderung der Synthese des d,l-Serins aus Acrylsäure-aethylester nach V. du Vigneaud, zugleich ein Beispiel für Reaktionslenkung.. 1084

Bretschneider, H. und **N. Karpitschka.** Bildung von Diazidomalonester aus Monobrommalonester mit Natriumazid, eine neue Disproportionierungsreaktion 1091

Seite

Vogl, O. und **M. Pöhm.** Reduktion von Aminosäuren zu Aminoalkoholen mittels Lithiumaluminiumhydrid. II. Mitt. ... 1097

Breitenbach, J. W. und **K. Allinger.** Kinetik der Polypeptidbildung aus d,l-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid ... 1103

Jantsch, G. und **F. Zemek.** Über die Abscheidung von chemisch reinem Vanadium aus der Gasphase ... 1119

Blinc, M. und **B. Hočevar.** Fettanreicherung in Rhodotorula gracilis.. 1127

Ott, R. und **A. Zinke.** Zur Kenntnis des Coronens. III. Mitt. ... 1132

Konopik, N. und **K. Szlaczka.** Über die Reduktion Sb(III)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam ... 1140

Derkosch, J. und **G. Friedrich.** Zur Frage der cis-trans-Isomerie des Diäthylstilböstrols und ähnlicher Verbindungen ... 1146

Hoyer, H. und **G. Schmidutz.** Ultrarotspektroskopischer Beitrag zur Struktur des Dehydrotetrachlor-p-kresols und seiner Umwandlung in Lösung ... 1162

Smelik, J. und **O. Zeiser.** Beitrag zur Kenntnis der organischen Magnesiumverbindungen ... 1168

Stoll, W. und **H. Berbalk.** Beiträge zur Polarographie. I. Mitt. ... 1179

Gutmann, V. Tellurtetrachlorid als Ampholyt im Solvosystem Arsentrichlorid ... 1191

Pöhm, M. und **F. Galinovsky.** Über das Vorkommen von N-Methylcytisin in Cytisus laburnum. Papierchromatographische Trennung von Cytisin, N-Methylcytisin und Anagyrin ... 1197

Klementschitz, W. Über halogenierte Äther. I. Mitt. ... 1201

Müller, A., E. Funder-Fritzsche, W. Konar und **E. Rintersbacher-Wlasak.** Thia- und Dithia-cycloalkane und die Spaltung einiger gesättigter Heterocyclen mit Methyljodid ... 1206

Galinovsky, F., G. Bianchetti und **O. Vogl.** Über die Racemisierung des Isopelletierins und Methylisopelletierins ... 1221

Riemschneider, R. Kondensationen mit halogenierten Aldehyden. VIII. Mitt.: Borfluorid und Borfluorid-Eisessig als Kondensationsmittel .. 1228

Riemschneider, R., O. Mater und **P. Schmidt.** Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen. Mitt. XIX: 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-Isomere ... 1234

Riemschneider, R. und **A. Kühl.** Thiocarbamate und verwandte Verbindungen. Mitt. IX: N-substituierte Monothiocarbamidsäure-S-R_1-ester. (Kurze Mitt.) ... 1238

Riemschneider, R. und **A. Brand.** α- und β-1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan. (Kurze Mitt.) ... 1240

Konopik, N. Zur Konstitution des Thiosulfations in wäßriger Lösung. (Kurze Mitt.) ... 1243

Autorenverzeichnis.

Abel, E. Notiz über die Rolle des Radikals HO_2 im System Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion. (Kurze Mitt.) S. 416; Notiz zur Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch Ferriion. (Kurze Mitt.) S. 419; Zur Kinetik der Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{VII} durch Perjodat. S. 442; Zur Chemie des NH_2-Radikals. S. 527; Über Katalyse durch Wasserstoffion. Eine Hypothese. (Kurze Mitt.) S. 644; Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat. S. 754; Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Manganiion. S. 762; Notiz über Erdalkali-Ion-„Katalyse". (Kurze Mitt.) S. 822.

Aftalion-Hinl, S., s. *Gutmann, V.* S. 207.

Allinger, K., s. *Breitenbach, J. W.* S. 1103.

Ammerer, L. und *A. Zinke.* Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. LXII. Mitt.: Über Dinaphthoperylene. S. 25.

Ammerer, L., s. *Zinke, A.* S. 422.

Arh-Lipovac, K. und *R. Seiwerth.* Über δ-Conicein. 1-Aza-bicyclo-[0,3,4]-nonan. S. 992.

Bauer, E., H. Nowotny und *A. Stempfl.* Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin—Quecksilber. (Kurze Mitt.) S. 211; Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin—Quecksilber. S. 692.

Benesovsky, F., s. *Nowotny, H.* S. 1 und 579.

Berbalk, H., s. *Prey, V.* S. 551; *Stoll, W.* S. 1179.

Berger, E., s. *Konopik, N.* S. 214 und 666.

Beyreder, J. und *H. Rettenbacher-Däubner.* Die Trennung verschiedener Gallensäuren mittels Papierchromatographie. S. 99.

Bianchetti, G., s. *Galinovsky, F.* S. 1221.

Biemann, K. s. *Bretschneider, H.* S. 563.

Bilek, L., J. Derkosch, H. Michl und *F. Wessely.* Über die Zersetzung von α-Amino-N-carbonsäureanhydriden mit Pyridin und Pyridinderivaten. (Zur Frage der Bildung von höhermolekularen Cyklopeptiden.) S. 717.

Billek, G., s. *Kratzl, K.* S. 406.

Binder, W., s. *Pailer, M.* S. 592.

Blinc, Marta und *B. Hočevar.* Fettanreicherung in Rhodotorula gracilis. S. 1127.

Böttger, E., s. *Riemschneider, R.* S. 1068.

Brand, A., s. *Riemschneider, R.* S. 1240.

Breitenbach, J. W. und *K. Allinger.* Kinetik der Polypeptidbildung aus d,l-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid. S. 1103.

Breitenbach, J. W. und *H. Edelhauser.* Über Oberflächenspannung und Grenzflächenüberschuß in binären flüssigen Mischungen. S. 384.

Breitenbach, J. W. und *A. Fally.* Polymerisationsverzögerung beim Acrylsäuremethylester und die Gesetzmäßigkeiten der Verzögerung durch Chinone. S. 319.

Breitenbach, J. W. und *A. Kastell.* Polymerisationsanregung durch freie Diradikale. (Kurze Mitt.) S. 645.

Breitenbach, J. W. und *A. Schindler.* Zur Kenntnis des thermischen Radikalzerfalls organischer Verbindungen. (Kurze Mitt.) S. 820.

Bretschneider, H. und *K. Biemann.* Neue Verbindungen mit dem Grundskelett synthetischer Östrogene. II. S. 563.

Bretschneider, H. und *H. Hörmann.* ω-Azidoacetophenone und ihre katalytische Reduktion. S. 1021; Eine Synthese des d,l-erythro-Phenylserinols. S. 1033.

Bretschneider, H. und *N. Karpitschka.* Zur Stellungsisomerisierung beim Umsatz von Halohydrinen mit NaN_3 und Darstellung des 1-Phenyl-1-amino-2,3-propandiols. S. 1043; Bildung von Diazidomalonester aus Monobrommalonester mit Natriumazid, eine neue Disproportionierungsreaktion. S. 1091.

Bretschneider, H., N. Karpitschka und *G. Piekarski.* Eine vorteilhafte Abänderung der Synthese des d,l-Serins aus Acrylsäure-aethylester nach V. du Vigneaud, zugleich ein Beispiel für Reaktionslenkung. S. 1084.

Bretschneider, H. und *R. Lutz.* Neue Verbindungen mit dem Grundskelett synthetischer Östrogene. III. S. 575.

Bretschneider, H. und *W. Sachsenmaier.* Neue Verbindungen mit dem Grundskelett synthetischer Östrogene. IV. S. 619; Neue Verbindungen mit dem Grundskelett synthetischer Östrogene. V. S. 629.

Broda, E., s. *Sverak, L.* S. 931.

Capek, K., s. *Schwarz, R.* S. 595.

Castelliz, L. Kristallstruktur von Mn_5Ge_3 und einiger ternärer Phasen mit zwei Übergangselementen. S. 765.

Daxner, R., s. *Wessely, F.* S. 32.

Derkosch, J. und *G. Friedrich.* Zur Frage der cis-trans-Isomerie des Diäthylstilböstrols und ähnlicher Verbindungen. S. 1146.

Derkosch, J., s. *Konopik, N.* S. 214; *Bilek, L.* S. 717.

Ebert, L. und *F. Kohler.* Zur Kenntnis des Henryschen Gesetzes. S. 181.

Edelhauser, H., s. *Breitenbach, J. W.* S. 384.

Fabitschowitz, H., s. *Schlögl, K.* S. 937.

Fally, A., s. *Breitenbach, J. W.* S. 319.

Friedrich, G., s. *Derkosch, J.* S. 1146.

Frisch, H., I. Martin und *H. Mark.* Zur Struktur der Polysiloxene. I. S. 250.

Funder-Fritzsche, Eugenie, s. *Müller, A.* S. 1206.

Gabriel, O., s. *Schwarz, O. F.* S. 779.

Galinovsky, F., G. Bianchetti und *O. Vogl.* Über die Racemisierung des Isopelletierins und Methylisopelletierins. S. 1221.

Galinovsky, F. und *E. Jarisch.* Die Konstitution des Aphyllins. S. 199.

Galinovsky, F., E. Kerschbaum und *H. Janisch.* Enolhalogenide des Testosterons. S. 193.

Galinovsky, F. und *H. Zuber.* Synthese des Hygrolins. Zur Stereochemie des Hygrins und Cuskhygrins. S. 798.

Galinovsky, F., s. *Pöhm, M.* S. 1197.

Gold, O., s. *Schauenstein, E.* S. 209.

Gründig, K., s. *Schmid, L.* S. 491.

Gutmann, V. Tellurtetrachlorid als Ampholyt im Solvosystem Arsentrichlorid. S. 1191.

Gutmann, V. und *S. Aftalion-Hinl.* Zur Kenntnis des Vanadinoxytrichlorids. (Kurze Mitt.) S. 207.

Halla, F. Wegscheiders thermodynamisches Paradoxon. S. 536.

Hayek, E. und *F. Lorenz.* Zum Chemismus der anorganischen Chromatographie aus wäßriger Lösung. (Kurze Mitt.) S. 647.

Himpan, J. Eine neue thermische Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten. S. 787.

Hočevar, B., s. *Blinc, Marta.* S. 1127.

Hochenegger, M., s. *Seelich, F.* S. 77.

Hörmann, H., s. *Bretschneider, H.* S. 1021 und 1033.

Hofbauer, G., s. *Klamann, D.* S. 62.

Hoffmann-Ostenhof, O., s. *Schwarz, O. F.* S. 779.
Holczabek, W. Nachweis von Blut im Waschwasser. S. 415.
Holzer, K. und *A. Zinke.* Über die Bitterstoffe der Zichorie (Cichorium intybus L.). II. Mitt. S. 901.
Holzer, K., s. *Zinke, A.* S. 212.
Holzer, L., s. *Wessely, F.* S. 655.
Hoyer, H. und *G. Schmidutz.* Ultrarotspektroskopischer Beitrag zur Struktur des Dehydrotetrachlor-p-kresols und seiner Umwandlung in Lösung. S. 1162.
Hromatka, O., O. Kraupp und *C. Skopalik.* Über einige Acyl-Cholamine. S. 349.
Hromatka, O. und *C. Skopalik.* Versuche zur Synthese von Muskelrelaxantien. S. 919.
Huber, A. Der Grenzverlauf der Aktivitätskoeffizienten binärer Gemische. S. 372.
Hüttig, G. F. Die Mahlungsfunktionen. S. 272.
Immergut, E. H., J. Schurz und *H. Mark.* Viskositätszahl-Molekulargewichts-Beziehung für Cellulose und Untersuchungen von Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln. S. 219.
Janisch, H., s. *Galinovsky, F.* S. 193.
Jantsch, G. und *F. Zemek,* Über die Abscheidung von chemisch reinem Vanadium aus der Gasphase. S. 1119.
Jarisch, E., s. *Galinovsky, F.* S. 199.
Kaiser, E. Fermentchemische Untersuchungen an Spinnengiften. I. Mitt. S. 482.
Karpitschka, N., s. *Bretschneider, H.* S. 1043, 1084 und 1091.
Kastell, A., s. *Breitenbach, J. W.* S. 645.
Keckeis, H., s. *Siegel, A.* S. 910.
Kerschbaum, E., s. *Galinovsky, F.* S. 193.
Kieffer, R., s. *Nowotny, H.* S. 1 und 579.
Klamann, D. Über den Austausch von Hydroxyl gegen Chlor bei Einwirkung von Sulfochloriden. S. 54; Reduktive Spaltung von Sulfamiden durch $LiAlH_4$ und Grignard-Verbindungen. (Kurze Mitt.) S. 651; Über die kationische Wirksamkeit von Salzen organischer Basen. S. 814; Kationen-katalysierte Reaktionen von Carbonsäureamiden. S. 925.
Klamann, D. und *G. Hofbauer.* Die Reaktionsweise von Sulfamiden bei der Spaltung mit Säuren. S. 62.
Kleinert, Th. und *V. Mößmer.* Heterogener Celluloseabbau. (III. Mitt.) S. 641.
Klemenc, A. und *W. Kohl.* Glimmlichtelektrolyse. XXV. S. 498.
Klemenc, A., s. *Kohl, W.* S. 365 und 1053.
Klementschitz, W. Über halogenierte Äther. I. Mitt. S. 1201.
Kluge, A., s. *Riemschneider, R.* S. 522.
Kohl, W. und *A. Klemenc,* Glimmlichtelektrolyse. XXIII. S. 365; Glimmlichtelektrolyse. XXVI. S. 1053.
Kohl, W., s. *Klemenc, A.* S. 498.
Kohler, F., s. *Ebert, L.* S. 181.
Konar, W., s. *Müller, A.* S. 1206.
Konopik, N. Zur Konstitution des Thiosulfations in wäßriger Lösung. (Kurze Mitt.) S. 1243.
Konopik, N. und *E. Berger.* Das Verhalten des Chloritions an der Hg-Tropfkathode. I. Mitt. S. 666.
Konopik, N., J. Derkosch und *E. Berger.* Das Uviol-Absorptionsspektrum von Natriumchlorit in Wasser. (Kurze Mitt.) S. 214.
Konopik, N. und *K. Szlaczka.* Über die Reduktion Sb(III)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam. S. 1140.
Kordesch, K. und *F. Martinola.* Über die galvanische Kette: O_2 (an Kohle)/KOH/Zn. S. 39.
Koren, H., s. *Treiber, E.* S. 478.
Kotlan, J., s. *Wessely, F.* S. 124 und 291.
Kratzl, K. und *G. Billek.* Die Synthese des mit C^{14} markierten Coniferins. S. 406.
Kraupp, O., s. *Hromatka, O.* S. 349.
Krzandalsky, W., s. *Prey, V.* S. 93 und 888.
Kühl, A., s. *Riemschneider, R.* S. 1238.

Künßberg, U., s. *Petuely, F.* S. 116.
Kuhn, Editha, s. *Pailer, M.* S. 85.
Kuhn, H., s. *Wessely, F.* S. 32.
Limontschew, W., s. *Wacek, A.* S. 453.
Lorenz, F., s. *Hayek, E.* S. 647.
Lorenz, O., s. *Riemschneider, R.* S. 518.
Ludwig, F., s. *Prey, V.* S. 551.
Lutz, R., s. *Bretschneider, H.* S. 575.
Machek, G. Zur Kenntnis der Dioxyditolylsulfone. (2. Mitt.) S. 335.
Machenschalk, R., s. *Schachner, H.* S. 677.
Mark, H., s. *Frisch, H.* S. 250; *Immergut, E. H.* S. 219.
Martin, I., s. *Frisch, H.* S. 250.
Martinola, F., s. *Kordesch, K.* S. 39.
Maschka, A. Eine kinetische Methode zur Bestimmung der Hydrolysenkonstanten von Nitrosylverbindungen. S. 853; Kinetische Bestimmung der Hydrolysenkonstante von Nitrosylschwefelsäure. S. 872.
Maschka, A., M. Stein und *W. Trauer.* UV-Absorptionsspektren von Benzolsulfonamiden. I. S. 1071.
Mater, O., s. *Riemschneider, R.* S. 1234.
Meixner, N., s. *Petuely, F.* S. 1061.
Michl, H., s. *Bilek, L.* S. 717; *Tuppy, H.* S. 1011.
Mößmer, V., s. *Kleinert, Th.* S. 641.
Müller, A., Eugenie Funder-Fritzsche, W. Konar und *Elisabeth Rintersbacher-Wlasak.* Thia- und Dithiacyclo-alkane und die Spaltung einiger gesättigter Heterocyclen mit Methyljodid. S. 1206.
Müller, M. Naphthalintetrachloride. S. 640.
Neugebauer, L., s. *Wessely, F.* S. 217.
Nowotny, H. und *H. Schachner.* Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen: Zirkonium—Zinn und Zirkonium—Blei. S. 169.
Nowotny, H., H. Schachner, R. Kieffer und *F. Benesovsky.* Röntgenographische Untersuchungen im System Tantal—Silizium. S. 1.
Nowotny, H., H. Schroth, R. Kieffer und *F. Benesovsky.* Der Aufbau einiger Silizidsysteme von Übergangsmetallen. S. 579.
Nowotny, H. und *A. Wittmann*, Alkaligermanate vom Typ $MH_3Ge_2O_6$. S. 701.
Nowotny, H., s. *Bauer, E.* S. 211 und 692; *Schachner, H.* S. 677.
Oreščanin-Majhofer, B. und *R. Seiwerth.* Über 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan. S. 777.
Orlick, G., s. *Riemschneider, R.* S. 313.
Ott, R. und *A. Zinke.* Zur Kenntnis des Coronens. III. Mitt. S. 1132.
Pailer, M. und *W. Binder.* Synthesen von Verbindungen mit konstitutioneller Beziehung zum Emetin. VI. Mitt. S. 592.
Pailer, M. und *Editha Kuhn.* Synthese von Cyaninfarbstoffen. S. 85.
Pailer, M. und *W. Reifschneider.* Synthesen von Verbindungen mit konstitutioneller Beziehung zum Emetin. V. Mitt. S. 585.
Petuely, F. Die Epimerisation der Zucker im sauren Milieu. S. 298.
Petuely, F. und *U. Künßberg.* Zur spezifischen Basenwirkung bei der Epimerisation der Zucker. S. 116.
Petuely, F. und *N. Meixner.* UV-spektroskopische Untersuchungen an Zuckern. II. Mitt. S. 1061.
Pfeifer, R. und *Schmid, H.* S. 829 und 842.
Piekarski, G., s. *Bretschneider, H.* S. 1084.
Pilz, W. Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 7. S. 471.
Pöhm, M. und *F. Galinovsky.* Über das Vorkommen von N-Methylcytisin in Cytisus laburnum. Papierchromatographische Trennung von Cytisin, N-Methylcytisin und Anagyrin. S. 1197.
Pöhm, M., s. *Vogl, O.* S. 1097.
Prey, V., E. Waldmann, H. Berbalk und *F. Ludwig.* Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds. II. Mitt. S. 551.
Prey, V., E. Waldmann und *W. Krzandalsky.* Über den alkalischen Abbau von Hemicellulosen. II. Mitt. S. 888.

Prey, V., E. Waldmann, W. Krzandalsky und *H. Swoboda.* Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues. (VI. Mitt.) S. 93.

Prey, V., E. Waldmann und *F. Stiglbrunner.* Zur Kenntnis des Alkalilignins. (Kurze Mitt.) S. 824.

Prey, V., s. *Waldmann, E.* S. 543.

Rausch, W., s. *Riemschneider, R.* S. 1068.

Rehnelt, K. Über Salze des 2,4,6-Triamino-triazins-(1,3,5) [Melamins]. S. 257; Über kernsubstituierte 2,4-Diamino-triazine-(1,3,5). S. 809.

Reifschneider, W., s. *Pailer, M.* S. 585.

Reinharz, M., s. *Schönfeld, T.* S. 392.

Rettenbacher-Däubner, H., s. *Beyreder, J.* S. 99.

Riemschneider, R. Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitt. XXVII: Oktachlorcyclohexan vom Schmelzpunkt 93°. S. 512; Kondensationen mit halogenierten Aldehyden. Mitt. X: α-Thienylrhodanid und Chloral. S. 883; Kondensationen mit halogenierten Aldehyden. VIII. Mitt.: Borfluorid und Borfluorid-Eisessig als Kondensationsmittel. S. 1228.

Riemschneider, R. und *A. Brand.* α- und β-1,2-Dibrom-4,5-dichlorcyclohexan. (Kurze Mitt.) S. 1240.

Riemschneider, R. und *A. Kluge.* Das Verhalten des α-(2-Methylmercaptoäthyl)-acetessigesters unter den Bedingungen der Schmidt-Reaktion. S. 522.

Riemschneider, R und *A. Kühl.* Thiocarbamate und verwandte Verbindungen. Mitt. IX: N-substituierte Monothiocarbamidsäure-S-R_1-ester. (Kurze Mitt.) S. 1238.

Riemschneider, R. und *O. Lorenz.* Thiocarbamate und verwandte Verbindungen. Mitt. VIII: N-substituierte Monothiocarbamidsäure-S-R_1-ester. S. 518.

Riemschneider, R., O. Mater und *P. Schmidt.* Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen. Mitt. XIX: 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-Isomere. S. 1234.

Riemschneider, R. und *G. Orlick.* Thiocarbamate. Mitt. VII: Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf aliphatische und hydroaromatische Rhodanide. S. 313.

Riemschneider, R., M. Spät, W. Rausch und *E. Böttger.* Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitt. XXIV: 1,2,3,4,5,6 - Hexachlor - cyclohexan vom Schmp. 88—89°. S. 1068.

Rintersbacher-Wlasak, Elisabeth, s. *Müller, A.* S. 1206.

Sachsenmaier, W., s. *Bretschneider, H.* S. 619 und 629.

Schachner, H., H. Nowotny und *R. Machenschalk.* Zum Aufbau des Systems: Zirkonium—Silizium. S. 677.

Schachner, H., s. *Nowotny, H.* S. 1 und 169.

Schauenstein, E. und *O. Gold.* UV-spektrographische Studien über die Bindung zwischen Eiweißkörpern und höher ungesättigten Fettsäuren. (Kurze Mitt.) S. 209.

Schauenstein, E., s. *Seelich, F.* S. 77; *Ziegler, E.* S. 287.

Schenk, Peter W. Schlußwort zu meiner Entgegnung zu der Arbeit von E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank: Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums. S. 205.

Schindler, A., s. *Breitenbach, J. W.* S. 820.

Schinzel, E., s. *Wessely, F.* S. 425 und 969.

Schlögl, K. und *H. Fabitschowitz.* Konstitutionsermittlung von Peptiden. VI. Lysylpeptide. S. 937.

Schlögl, K., F. Wessely und *E. Wawersich.* Synthetische Polypeptide II. Über das Poly-L-Tyrosin und seine Derivate. S. 705.

Schlögl, K., s. *Siegel, A.* S. 686; *Wessely, F.* S. 263.

Schmid, H. und *R. Pfeifer.* Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. V. S. 829; Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VI. S. 842.

Schmid, L. und *K. Gründig.* Über Pyrimidazol-derivate und das neue

Ringsystem Triaza-3,9,11-pentanthren. S. 491.
Schmidt, P., s. *Riemschneider, R.* S. 1234.
Schmidutz, G., s. *Hoyer, H.* S. 1162.
Schönfeld, T. und *M. Reinharz.* Ionentransport in trockenem Papier. S. 392.
Schroth, H., s. *Nowotny, H.* S. 579.
Schurz, J., s. *Immergut, E. H.* S. 219.
Schwarz, O. F., O. Gabriel und *O. Hoffmann-Ostenhof.* Die Konzentration phosphorylierter Produkte des Intermediärstoffwechsels in verschiedenen Organen des gesunden Meerschweinchens. S. 779.
Schwarz, R. und *K. Capek.* Synthetische Versuche in der Morphinreihe. I. Mitt. S. 595.
Seelich, F., E. Schauenstein und *M. Hochenegger.* UV-Spektrographische Untersuchungen über die Hemmung der Fibrinbildung durch Hexamethylenglykol. S. 77.
Seiwerth, R., s. *Arh-Lipovac, K.* S. 992; *Oreščanin-Majhofer, B.* S. 777.
Siegel, A. und *H. Keckeis.* Über eine modifizierte Form der Reformatski-Reaktion. S. 910.
Siegel, A. und *K. Schlögl.* Über die papierchromatographische Trennung von Chlorphenolen und Chlorphenoxyessigsäuren. S. 686.
Skopalik, C., s. *Hromatka, O.* S. 349 und 919.
Skrabal, A. Zur Theorie der Halogenatbildung. S. 102; Von den Simultanreaktionen und der reaktionslosen Pause. S. 461.
Smelik, J. und *O. Zeiser.* Beitrag zur Kenntnis der organischen Magnesiumverbindungen. S. 1168.
Snatzke, G., s. *Ziegler, E.* S. 278 und 610.
Spät, M., s. *Riemschneider, R.* S. 1068.
Stein, M., s. *Maschka, A.* S. 1071.
Stempfl, A., s. *Bauer, E.* S. 211 und 692.
Stiglbrunner, F., s. *Prey, V.* S. 824.
Stoll, W. und *H. Berbalk.* Beiträge zur Polarographie. I. Mitt. S. 1179.
Suschny, O., s. *Sverak, L.* S. 931.
Sverak, L., O. Suschny und *E. Broda.* Fortschritte bei der Herstellung radioaktiver Zucker. S. 931.
Swoboda, H., s. *Prey, V.* S. 93.
Szlaczka, K., s. *Konopik, N.* S. 1140.
Torkar, K. und *H. Zitter.* Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Stoffen mit kleiner Wärmeleitzahl. S. 13.
Trauer, W., s. *Maschka, A.* S. 1071.
Treiber, E. und *H. Koren.* Auswertung von Papierchromatogrammen mit dem Beckman-Photometer. S. 478.
Tschamler, H., s. *Voetter, H.* S. 134.
Tuppy, H. Zum Nachweis und zur papierchromatographischen Trennung von Guanidinoverbindungen. S. 342; Über die enzymatische Spezifität der bakteriellen Proteinase, die Ovalbumin in Plakalbumin verwandelt. S. 996.
Tuppy, H. und *H. Michl.* Über die chemische Struktur des Oxytocins. S. 1011.
Vilcsek, H., s. *Wessely, F.* S. 655.
Voetter, H. und *H. Tschamler.* Die Molekülspektren gesättigter Sechserringe. S. 134.
Vogl, O. und *M. Pöhm.* Reduktion von Aminosäuren zu Aminoalkoholen mittels Lithiumaluminiumhydrid. II. Mitt. S. 1097.
Vogl, O., s. *Galinovsky, F.* S. 1221.
Wacek, A. und *W. Limontschew.* Oxydationsversuche an einigen Methanol- und Äthanol-Ligninen des Fichtenholzes. S. 453.
Waldmann, E. und *V. Prey.* Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds. S. 543.
Waldmann, E., s. *Prey, V.* S. 93, 551, 824 und 888.
Wawersich, E., s. *Schlögl, K.* S. 705; *Wessely, F.* S. 263.
Wessely, F., L. Holzer und *H. Vilcsek.* Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. III. S. 655.
Wessely, F. und *J. Kotlan.* Über die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf Chinole II. S. 124;

Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole IV. S. 291.
Wessely, F., H. Kuhn und *R. Daxner.* Über das Laserpitin. (II. Mitt.) S. 32.
Wessely, F. und *L. Neugebauer.* Über die Inhaltsstoffe der Wurzel von Pimpinella saxifraga. III. (Kurze Mitt.) S. 217.
Wessely, F. und *E. Schinzel.* Über die Oxydation von Phenolen mit Diacylperoxyden. S. 425; Über die Oxydation von Phenolen mit Diacylperoxyden. II. S. 969.
Wessely, F., K. Schlögl und *E. Wawersich.* Konstitutionsermittlung von Peptiden. V. S. 263.
Wessely, F., s. *Bilek, L.* S. 717; *Schlögl, K.* S. 705.
Wildermuth, K. Zur physikalischen Interpretation der in Mehrelektronensystemen (He, H_2^+, H_2) auftretenden Kräfte. S. 956.
Wirth, H. Die Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge. S. 156; Die Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge. II. S. 741; Die analytische Trennung von Äthan, Äthylen und Acetylen durch fraktionierte Bromierung an Aktivkohle. S. 751.
Wittmann, A., s. *Nowotny, H.* S. 701.
Zeiser, O., s. *Smelik, J.* S. 1168.
Zemek, F., s. *Jantsch, G.* S. 1119.
Ziegler, E. und *E. Schauenstein.* Spektrographische Untersuchungen an Phenol-Schwefelverbindungen. S. 287.
Ziegler, E. und *G. Snatzke.* Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. XIII. Mitt. S. 278; Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. XIV. Mitt. S. 610.
Zinke, A. und *L. Ammerer.* Über den Abbau des Periflanthens zum Quaterphenyl. (Kurze Mitt.) S. 422.
Zinke, A. und *K. Holzer.* Über die Bitterstoffe der Zichorie (Cichorium intybus L.). I. Kurze Mitt.: Lactucin und Lactucopikrin. S. 212.
Zinke, A., s. *Ammerer, L.* S. 25; *Holzer, M.* S. 901; *Ott, R.* S. 1132.
Zitter, H., s. *Torkar, K.* S. 13.
Zuber, H., s. *Galinovsky, F.* S. 798.

Seite

Gutmann, V. Tellurtetrachlorid als Ampholyt im Solvosystem Arsentrichlorid 1191

Hoyer, H. und **G. Schmidutz.** Ultrarotspektroskopischer Beitrag zur Struktur des Dehydro-tetrachlor-p-kresols und seiner Umwandlung in Lösung 1162

Jantsch, G. und **F. Zemek.** Über die Abscheidung von chemisch reinem Vanadium aus der Gasphase 1119

Konopik, N. Zur Konstitution des Thiosulfations in wäßriger Lösung. (Kurze Mitt.) 1243

Konopik, N. und **K. Szlaczka.** Über die Reduktion Sb(III)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam 1140

Maschka, A., M. Stein und **W. Trauer.** UV-Absorptionsspektren von Benzolsulfonamiden. I. 1071

Smelik, J. und **O. Zeiser.** Beitrag zur Kenntnis der organischen Magnesiumverbindungen 1168

Stoll, W. und **H. Berbalk.** Beiträge zur Polarographie. I. Mitt. 1179

Organische Chemie und Biochemie.

Blinc, M. und **B. Hočevar.** Fettanreicherung in Rhodotorula gracilis .. 1127

Bretschneider, H. und **N. Karpitschka.** Bildung von Diazidomalonester aus Monobrommalonester mit Natriumazid, eine neue Disproportionierungsreaktion 1091

Bretschneider, H., N. Karpitschka und **G. Piekarski.** Eine vorteilhafte Abänderung der Synthese des d,l-Serins aus Acrylsäure-äthylester nach V. du Vigneaud, zugleich ein Beispiel für Reaktionslenkung.. 1084

Derkosch, J. und **G. Friedrich.** Zur Frage der cis-trans-Isomerie des Diäthylstilböstrols und ähnlicher Verbindungen 1146

Galinovsky, F., G. Bianchetti und **O. Vogl.** Über die Racemisierung des Isopelletierins und Methylisopelletierins 1221

Klementschitz, W. Über halogenierte Äther. I. Mitt. 1201

Müller, A., E. Funder-Fritzsche, W. Konar und **E. Rintersbacher-Wlasak.** Thia- und Dithia-cycloalkane und die Spaltung einiger gesättigter Heterocyclen mit Methyljodid 1206

Ott, R. und **A. Zinke.** Zur Kenntnis des Coronens. III. Mitt. 1132

Pöhm, M. und **F. Galinovsky.** Über das Vorkommen von N-Methylcytisin in Cytisus laburnum. Papierchromatographische Trennung von Cytisin, N-Methylcytisin und Anagyrin 1197

Riemschneider, R. Kondensationen mit halogenierten Aldehyden. VIII. Mitt.: Borfluorid und Borfluorid-Eisessig als Kondensationsmittel .. 1228

Riemschneider, R. und **A. Brand.** α- und β-1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan. (Kurze Mitt.) 1240

Riemschneider, R. und **A. Kühl.** Thiocarbamate und verwandte Verbindungen. Mitt. IX: N-substituierte Monothiocarbamidsäure-S-R_1-ester (Kurze Mitt.) 1238

Riemschneider, R., O. Mater und **P. Schmidt.** Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen. Mitt. XIX: 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-Isomere 1234

Vogl, O. und **M. Pöhm.** Reduktion von Aminosäuren zu Aminoalkoholen mittels Lithiumaluminiumhydrid. (II. Mitt.) 1097

SPRINGER-VERLAG IN WIEN I

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Herausgegeben von

Prof. Dr. L. Zechmeister
Pasadena, Calif., USA

Soeben erschien:

Band X

Mit 19 Abbildungen. IX, 529 Seiten. 1953

S 480.—, DM 80.—, $ 19.—, sfr. 81.70
Ganzleinen S 498.—, DM 83.—, $ 19.80, sfr. 85.—

Inhaltsverzeichnis: **Alder, K.** und **Marianne Schumacher,** Chemisches Institut der Universität Köln a. R., **Anwendungen der Dien-Synthese für die Erforschung von Naturstoffen.** — **Mark, H.,** Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York, **Physical Chemistry of Rubbers.** — **Asselineau, J.** et **E. Lederer,** Institut de biologie physico-chimique, Paris, **Chimie des lipides bactériens.** — **Rosenkranz, G.** and **F. Sondheimer,** Syntex S. A., Mexico City, **Syntheses of Cortisone.** — **Chatterjee, Asima,** University College of Science and Technology, Calcutta, **Rauwolfia Alkaloids.** — **Feinstein, L.** and **M. Jacobson,** Division of Insecticide Investigations, Bureau of Entomology and Plant Quarantine, United States Dept. of Agriculture, Beltsville, Maryland, **Insecticides Occurring in Higher Plants.** — Namen- und Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis.

Soeben erschien:

Band VI: **Gegenstromverteilung.** Von Dozent Dr. **H. M. Rauen** und Doktor **W. Stamm,** Frankfurt a. M. Mit 65 Abbildungen. VII, 81 Seiten. 1953.
Steif geheftet DM 12.80

Die Gegenstromverteilung, eine Methode, die erst vor wenigen Jahren in den USA entwickelt wurde, ist heute aus dem Schatz der Laboratoriumsmethoden nicht mehr wegzudenken. Sie erlaubt die Trennung winziger Mengen von Substanzgemischen ohne Veränderung der Komponenten und hat in der analytischen, organischen, biologischen Chemie, aber auch in der präparativen Chemie (Chemie der Naturstoffe!) tausendfache Anwendung gefunden. In vorliegender Monographie, der ersten über diesen Gegenstand überhaupt, entwickelt der Verfasser die theoretischen Grundlagen und gibt, gestützt auf zahlreiche praktische Beispiele, die unmittelbar nachgearbeitet werden können, einen Überblick über den Bereich der Anwendbarkeit der Methode.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria